كيمياء وتكنولوجيا المتفجرات

الجزء الأول

خواصها . طرق تصنيعها . استعمالاتها

من إعداد الكيميائي

طارق إسماعيل كاخيا

رئيس الجمعية الكيميائية السورية

الفهرس

مدخل

تصنيف المتفجرات

يمكن أن تصنف المتفجرات حسب وجهات نظر ثلاثة :

آ . من وجهة النظر الكيميائية .

ب . من وجهة النظر الفيزيائية .

ج . من وجهة النظر الحربية والاستعمال .

فمن وجهة النظر الكيميائية نفرق بين المواد المتفجرة المفردة , وبين المواد المتفجرة المزائج .

وتصنف المواد المتفجرة كيميائيا حسب التقسيم التالي :

1 . مركبات النيترو .

2 . إستيرات حمض النتريك .

3 . النترو أمينات .

4 . مشتقات حمض الكلور وحمض فوق الكلور .

5 . الآزيدات .

6 . مركبات أخرى قابلة للانفجار مثل : الفلمينات . الاستيليدات . المركبات الغنية بالنتروجين مثل تترا آزين . البروكسيدات . الآزونيدات . ....إلخ .

المركبات الكيميائية المفردة تنفجر إذا كانت جزيئاتها تحتوي على بعض المجموعات التي تعطيها الصفات الانفجارية .

ولقد قام فانت هوف Vant Hoff بأول محاولة لبيان العلاقة بين الخواص الانفجارية , وبين الصيغة الجزيئية للمادة . حيث بين أن المواد الكيميائية القابلة للانفجار يجب أن تحوي صيغتها الكيميائية إحدى المجموعات التالية :

آ . المجموعة (O . O) كما في البيروكسيدات والأوزون والآزونيدات . ب . المجموعة (O . Cl) كما في الكلورات وفوق الكلورات .

ج . المجموعة (N . Cl) كما في كلور النتروجين .

د . المجموعة (N = O) كما في مركبات النيترو وإستيرات وأملاح حمض النتريك .

هـ . المجموعة (N = N) كما في مركبات الديازو , وحمض الهيدرازو وأملاحه وإستيراته .

و . المجموعة (N = C) كما في الفلمينات والسيانوجين .

ز . المجموعة (C ≡ C) كما في الأستيلين والاستيليدات .

وبعده قام العالم Plets حيث وضع نظرية : مكوّن الانفجار , وقابل الانفجار . مثلما وضع العالم Witt نظرية : مكوّن اللون Chromo Phore , وقابل اللون Auxo Chrome في المركبات الصباغية . ومثلما وضع العالم نظرية : مكوّن السمّية Toxo Phore وقابل السمية Toxo Outo في كيمياء الأدوية . فقد بين العالم Plets بأن الخواص المتفجرة لأي مركب تعتمد على وجود مجموعات خاصة في تركيبه دعاها بمكونات الانفجار Exploso Phore أما بقية الجزيء فقد دعاه بقابل الانفجار Auxo Plose ولا يمكن لقابل الانفجار أن ينفجر إلا بوجود مكوّن الانفجار وبالعكس .

ولقد قسم Plets المتفجرات إلى ثمانية مجموعات حسب مكوّنات الانفجار التي تدخل في تركيبها وصيغتها الجزيئية :

1 . مجموعة ($-NO_2$) ومجموعة ($-ONO_2$) في المواد العضوية , واللاعضوية على السواء .

2 . مجموعة (-N=N-) ومجموعة (-N=N=N-) في الآزيدات العضوية واللاعضوية على السواء .

3 . مجموعة ($-NX_2$) مثل ($-NCl_2$) حيث ترمز X إلى هالوجين .

4 . مجموعة (-N=C) كما في الفلمينات .

5 . مجموعة ($-OClO_2$) ومجموعة ($-OClO_3$) كما في الكلورات وفوق الكلورات العضوية واللاعضوية .

6 . مجموعة (-O-O-) ومجموعة (-O-O-O-) كما في البيروكسيدات والآزونيدات العضوية واللاعضوية .

7 . مجموعة (-C ⋹ -) كما في رابطة الاستيلين والاستيليدات المعدنية .

8 . مجموعة (M-C) أي رابطة معدنية مع الكربون , كما في بعض المركبات العضوية المعدنية .

وهذا التصنيف رغم أنه صحيح إلى حد ما , ولكن الفرق بين مكوّن الانفجار وقابل الانفجار غير واضح ولهذا السبب فإن القيمة العملية لهذا التصنيف قليلة .

ولذا قام العالمان Lothrop و Handrick بعد أن جمعا كل المعلومات عن المتفجرات المعروفة وضعا نظريتهما التي بيّنا فيها أن هناك علاقة بين أربعة أمور لكي يكون جزيْ المادة متفجرا :

آ . توازن الأكسجين .

ب . مجموعة مكوّن الانفجار .

ج . مجموعة قابل الانفجار .

د . حرارة الانفجار .

1- وعرفا : **مكوّن الانفجار** بأنه مجموعة من الذرات التي تكون قادرة على تكوين مركب قابل للانفجار في دخولها المركبات الهيدروكربونية .

وبناء على هذا التعريف فإن هناك صنفان لمكوّنات الانفجار يختلفان عن بعضهما في الفاعلية والثبات , وبالتالي في قوة الانفجار .

ولقد قام العالم Hence فدعا الصنف الأول : مكون الانفجار الأولي . ودعا الصنف الثاني : مكوّن الانفجار الثانوي .

ومجموعات مكوّنان الانفجار الأولي هي : إستيرات النترات . مجموعات النيترو العطرية والألفاتية . مجموعة النترامين ....الخ .

أما مكوّنات الانفجار الثانوية فهي : مجموعات الآزو . والأزيد . والنيتروزو . والبروكسيد . والآزونيد . والبركلورات ...الخ .

وإذا وجدت مجموعتين مختلفتين في مركب واحد , أحدهما من مجموعة مكوّنات الانفجار الأولي , والأخرى من مجموعة مكوّنات الانفجار الثانية , فإن هاتين المجموعتين تدعيان بمكوّن الانفجار الهجين .

2 . والمجموعات التي ليس لها خواص انفجارية بحد ذاتها , ولكنها تعطي شدة للانفجار إذا وجدت مع المجموعات مكوّنة الانفجار فهي التي دعيت **بقابل الانفجار** . ونذكر على سبيل المثال :

مجموعة الهيدروكسيل . الكربوكسيل . الكلور . الكبريت . الايثير . الأكسجين . الأمين ....الخ .

3 . أما ما يتعلق بالتوازن الأكسجيني وحرارة التكوين وتأثيرهما على شدة الانفجار فإنه نرى على سبيل المثال , أن الأكسجين الموجود في مجموعات الكربونيل أو الهيدروكسيل له تأثير قليل في شدة الانفجار , وذلك بسبب حرارة التكوين المرتفعة للرابطة C-O أو للرابطة C-O-H .

ولذلك فإن الرابطة N-O والرابطة C=C ذات حرارة التكوين المنخفضة (السالبة) لهما تأثير كبير على عمل وشدة الانفجار . وهذا هو السبب الذي من أجله نرى أن شدة انفجار حمض البكريك (ثلاثي نيترو فينول) أعلى بقليل فقط من شدة انفجار ثلاثي نيترو بنزين , رغم احتواء الأول على مجموعة هيدروكسيل (OH -) دون الثاني . وكذلك نرى أن شدة انفجار نيترو أنيزول أعلى بكثير من ثلاثي نيترو تولوين .

بسم الله الرحمن الرحيم

الفصل الأول

النيترة وعوامل النيترة

NITRATION & NITRATING AGENTS

1 . معلومات عامة

تعتبر النيترة واحدة من أولى التفاعلات الكيماوية العضوية المعروفة ، وهي مذكورة في كتابات الكيماويين . في النصف الأول من القرن الثامن عشر حصل Glauber على حمض البكريك بواسطة تأثير حمض النتريك على الصوف والقرون وسرعان ما أصبح التفاعل ما بين حمض النتريك ومجموعة متنوعة من المواد العضوية واحداً من بين التفاعلات الكيماوية الأكثر شيوعاً واستخداماً. وهذه التفاعلات تتم بواسطة تسخين مادة ما مع حمض النتريك وغالباً ما يكون ذلك إلى حد درجة الغليان . وهكذا فإنه تم الحصول على حمض البكريك من بعض المواد العضوية مثل النيلة ، الحرير ، الراتنج ...إلخ .

في عام 1833 حصل Braconnot على أستيرات النيتريك للسيللوز والنشاء بواسطة تأثير ومفعول حمض النتريك على الأنسجة النباتية والنشاء وذلك عند درجات حرارة منخفضة ، وفي عام 1834 قام Mitscherlich بنيترة البنزين إلى نيترو البنزين . إلا أنه في عام 1842 تم اختزال نيترو البنزين إلى الأنيلين وذلك من قبل Zinin واعتبر هذا تطوراً سريعاً في مجال كيمياء مركبات النيترو وطرق استخدامها في الصناعة العضوية .

وفي الوقت الحالي تعتبر عملية النيترة واحدة من تفاعلات الاستبدال المباشرة الأكثر شيوعاً واستخدامها ، ويعود هذا لعدة عوامل فمثلاً عملية النيترة تستمر بسهولة ، حيث يمكن لنواتجها أن تنفصل بسهولة عن الحمض المستهلك وهناك مجال واسع من الإمكانيات من حيث التطبيق العملي لمركبات النيترو سواء أكانت وسيطة أو نواتج ومنتجات نهائية .

إن وجود مجموعة النيترو في المنتج الأولي جعل من الممكن الحصول على عدد من المواد الوسيطة العضوية الأساسية مثل الأنيلين والبنزيدين . وقد تم الحصول على أصبغه بأكثر من مجموعة واحدة من النيترو مثل حمض البكريك

وقد وجد أن المركبات عديدة النيترو , واستيرات حمض النتريك لها ميزات وخواص انفجارية وهي ذات أهمية من الناحية العملية .

تستخدم بعض مركبات النيترو في صناعة العطور . كما أُكتشف مؤخراً العديد من الميزات الطبية في بعض مركبات النيترو مثل كلورامفينيكول .

على الرغم من أن عملية النيترة معروفة جداً وتستخدم بشكل واسع لسنوات عدة في كل من المخبر والصناعة ، إلا أنه ما زال يعرف القليل عن طبيعة وآلية هذا التفاعل , ولكن يجب أن نضيف أنه بمساعدة التقنيات الحديثة التي قدمتها الفيزياء الحديثة والكيمياء الفيزيائية وكذلك باستخدام وتطبيق النظرية الإلكترونية الحديثة للروابط الكيماوية تم إيضاح العديد من المشاكل الصعبة في أثناء البحث الشامل وأصبح هناك ما يسمى بالنظرية الحديثة للنيترة .

يمكن القيام بالنيترة إما مباشرة بواسطة إحلال مجموعة النيترو مكان ذرة الهيدروجين , أو بواسطة إضافتها إلى الرابطة المضاعفة , أو بشكل غير مباشر وذلك عن طريق استبدال مجموعة المركب بمجموعة النيترو .

وعوامل النيترة التالية تستخدم على الأغلب من أجل الإحلال المباشر لمجموعة النيترو , **وهذه العوامل هي :**

1- حمض النتريك المركز .

2- خلطات من حمض النتريك المركز وحمض الكبريت المركز (أو الأوليوم) بنسب مختلفة ومتفاوتة وعادة ما تعرف هذه المزائج بخلطات النيترة.

3- النترات القلوية بوجود حمض الكبريت .

4- حمض النتريك المخفف .

5- ثاني أكسيد النيتروجين .

6- محلول من ثاني أكسيد النيتروجين في حمض الكبريت .

7- ثاني أكسيد النيتروجين بوجود الوسيط .

تستخدم في التجارب المخبرية وأحياناً في الصناعة عوامل نيترة غالية الثمن مثل : محاليل حمض النتريك في المذيبات العضوية الخاملة (الكلوروفورم ، رباعي كلور الكربون , الإيثر ، نترو ميثان ...إلخ) أو محلول من حمض النتريك في حمض الفوسفور أو الخل أو في بلا ماء حمض الخل . إن استخدام مثل عوامل النيترة هذه قد يكون ذو قيمة عملية وسوف نذكره بالتفصيل فيما بعد

بالنسبة لعملية النيترة على المستوى المخبري ، فإنه تستخدم خلطات من استيرات حمض النتريك أو نترات الأسيل مثل : نترات الأستيل CH_3CONO_3 وكذلك حمض الكبريت .

هناك العديد من عوامل النيترة الأقل شيوعاً والتي قد تستخدم على المستوى المخبري مثل نترات المعدن بوجود حمض الخل أو بلا ماء حمض الخل والتي ذكرها Menke , ورباعي نيترو ميثان وهكسا نيترو إيثان في الوسط القلوي والتي استخدمها Schmidt و نيترو غواندين في محلول من حمض الكبريت المستخدم من أجل نيترة الأمينات العطرية والفينولات .

بالإضافة إلى هذه الطرق المستخدمة لإدخال مجموعات النيترو ، هناك طرق غير مباشرة متعددة منها استبدال مجموعة ما بمجموعة النيترو , ففي مجال نيترة الفينولات فإنه يتم سلفنة المركب مثلا ثم التفاعل مع حمض النتريك لاستبدال مجموعة السولفو (Sulpho) بمجموعة النيترو .

والطريقة الأخرى للنيترة المباشرة والتي تستخدم على المستوى الصناعي ، من أجل نيترة الفينولات ، تشتمل على :إدخال مجموعات نيتروزو إلى الفينولات وبعد ذلك أكسدتها إلى مجموعات نيترو . وهناك كذلك طريقة أخرى تتضمن أكسدة مجموعة أمينو أولية إلى مجموعة النيترو .

تجد الطرق غير المباشرة في العمل التجريبي والاختباري استخداماً واسعاً ، فمثلاً : يمكن استبدال الهالوجين (اليود أو البروم في يود أو بروم الألكيل) بمجموعة نيترو بواسطة نترات الفضة (تفاعل Victor Meyer) . أو التعديل الحديث لهذه الطريقة والتي ذكرها Kornblum وتتفاعل فيه هاليدات الألكيل مع نترات الصوديوم . في المركبات العطرية تستبدل مجموعة أمينو بمجموعة النيترو بواسطة الديأزة وبالتفاعل مع حمض النتريك بوجود أملاح النحاسوز (تفاعل Sandmeyer) , تستخدم هذه العملية من أجل العمل المخبري فقط .

وبالنظر للبنية الكيماوية للمركبات الناتجة عن عمليات النيترة ، فإنه يمكن تمييز النماذج التالية من تفاعلات النيترة :

1- النيترة -C والتي تؤدي إلى تكون مركبات النيترو الحقيقية حيث مجموعة النيترو المتصلة بذرة الكربون : $>C-NO_2$

2- النيترة -O والتي تؤدي إلى تشكل استيرات حمض النتريك ، والتي تكون فيها مجموعة النيترو متصلة بذرة الأكسجين : $>C-ONO_2$

3- النيترة -N والتي تؤدي إلى تشكل نيترامينات nitramines بمجموعة نيترو متصلة بذرة النيتروجين للأمين أو مجموعة الأميد : $>N-NO_2$

2 . حمض النتريك (حمض الآزوت) :

إن الثوابت الفيزيائية لحمض النتريك النقي هي :

1 – الوزن النوعي 1.51 .

2 – الحرارة النوعية 0.5 كالوري / كغ .

3 – نقطة الانصهار 41.6 م° .

4 – نقطة الغليان + 286 م° .

5 – حرارة التشكل 41.66 كالوري / مول .

ويخضع حمض النتريك عند نقطة الغليان لعملية تفكك جزئي والتي تستمر حسب المعادلة :

$$2HNO_3 \longrightarrow 2NO_2 + H_2O + \frac{1}{2}O_2 \qquad (1)$$

وعند درجات الحرارة العالية تكون درجة التفكك أكبر وعند الدرجة 256م° يكون كاملاً وتاماً .

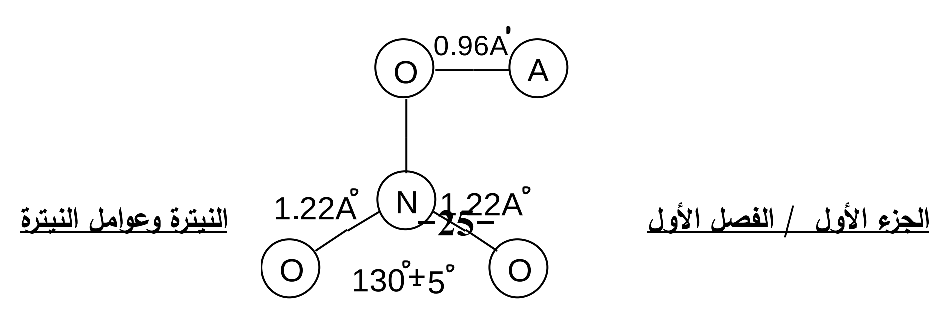
وبالنظر للصيغة الإلكترونية المبسطة فإن الصيغة البنيوية لحمض النتريك حسب نظرية Sugden هي :

H — O — N(→O)(O)

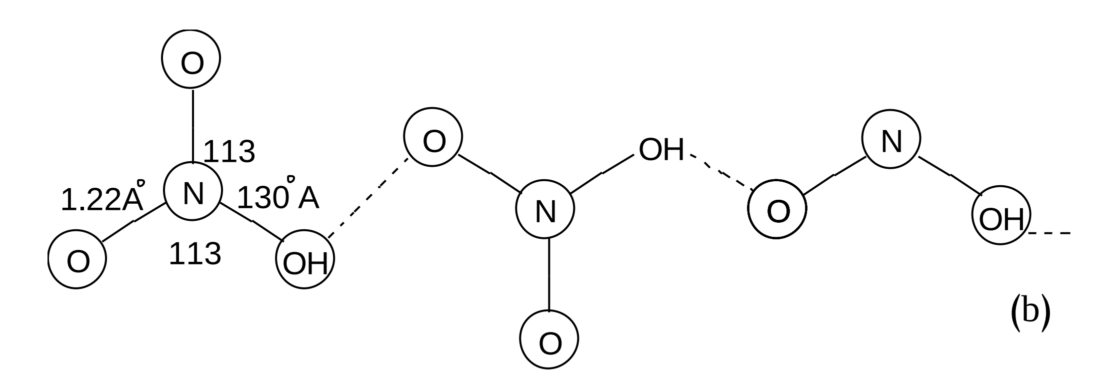
وبما أن هذه الصيغة تشير إلى أنه في مجموعة النيترو تُربط ذرة واحدة من الأكسجين بذرة النيتروجين بواسطة رابطة مضاعفة ، فإن الأخرى تُرتبط برابطة شبه قطبية (انظر الفصل V الذي يدور حول بنية مجموعة النيترو) .

تم حساب مسافات الترابط وزواياه (زوايا الرابطة) من قبل Maxwell , Mosley (Fig .1a) وذلك بالاعتماد على تجاربهم الخاصة حول الحيود الإلكتروني لبخار حمض النتريك ومقاييس طيف رامان Raman (وطيف رامان هو تفرق أشعة الضوء بفعل جزيئات المادة الشفافة) لحمض النتريك اللامائي من قبل Chedin .

ترتبط جزيئات حمض النتريك بواسطة روابط الهيدروجين . وهذا الافتراض ارتكز أصلاً على نتائج طيف الامتصاص لحمض النتريك في الأشعة تحت الحمراء القريبة جداً ($ca.\ 1\mu$) من قبل Bauer و Dalmon و Freymann وكذلك على بحوث أشعة X من قبل Luzzati .



(a)



الشكل (1) : (a) يمثل المسافات الترابطية والزوايا الرابطية لجزيئات حمض النتريك (ماكسويل وموسلي) . (b) يمثل حمض النتريك البلوري ، حيث ترتبط جزيئة حمض النتريك من خلال روابط الهيدروجين Luzzati .

وقد أثبتت البحوث والدراسات بالأشعة ما تحت الحمراء الحديثة وجود روابط الهيدروجين . وحسب Poole فإنها تتواجد في الحالة البخارية .

إن الترابط ما بين الجزيئات يتواجد بواسطة صيغة السلسلة (I) أو الحلقة (II). وفي كلا الحالتين فإن روابط الهيدروجين تكون موجودة ما بين مجموعات (OH) و (NO_2) .

(I)

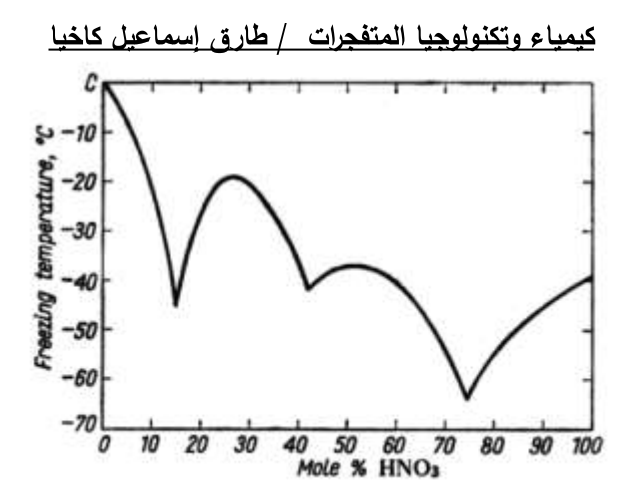
(II)

إلا أن Gillespie و Millen قد اقترحا صيغة أخرى لإظهار وإيضاح ترابط جزيئات حمض النتريك بواسطة روابط الهيدروجين . وقد افترضا أن ذرات الأكسجين المترابطة بواسطة روابط الهيدروجين ترتب وتسوى بشكل رباعي كما في جزيئات الماء (III) .

يكوّن حمض النتريك هيدرات مع الماء $HNO_3.H_2O$ (بدرجة انصهار −38°) و $HNO_3.H_2O$ (بدرجة انصهار −18.5°) . إن الدليل الرئيسي لهذه الهيدرات يستحصل عليه من التحليل الحراري لنظام حمض النتريك – الماء (الشكل 2) .

(III)

كذلك تؤكد الحقائق الاختبارية الأخرى على وجود مركبات إضافة من حمض النتريك والماء وهكذا فإن الدليل الانكساري يظهر حسب رأي Veley و Manely علاقة خطيّة فوق معدل يتراوح بين تركيز 78 و 91 % , عند الحد 91% يحدث انقلاب حاد وفوق الحد 98.5% ينقلب وينعكس انحدار المنحني ، كذلك تظهر الموصلية الكهربائية عدم انتظام فوق هذا المعدل من التركيز ، مروراً عبر الحد الأدنى .



الشكل (2) التحليل الحراري لنظام حمض النتريك – الماء

والحرارة الملاحظة والتي تنبعث عند تخفيف حمض النتريك بالماء يثبت أن هيدرات حمض النتريك تكون مستقرة . ومع زيادة حمض النتريك فإن كميات الحرارة تصل إلى 3.5 كالوري لكل مول من الماء . واقترح أن هيدرات حمض النتريك $HNO_3.H_2O$ الموجودة في حمض النتريك المركز غير مترابطة وبأن جزيئات الماء ترتبط بجزيئات حمض النتريك بواسطة روابط الهيدروجين ، وهكذا يكون لدينا المعادلة التالية :

$$NO_2-O-H\cdots O\begin{matrix}H\\H\end{matrix} \rightleftharpoons NO_2^- + H_3O^+ \qquad (2)$$

يؤثر حمض النتريك على المركبات العضوية كعامل نيترة وكذلك كعامل أكسدة . والتفاعل يعتمد على المركب الذي تم نيترته وكذلك على تركيز حمض النتريك . وبالتوافق مع القاعدة العامة ، فإن حمض النتريك المركز يعمل كعامل نيترة . وعندما يخفف فإن فعله وتأثيره في النيترة ينخفض ويقل .

ويفسح أخيراً الطريق للفعل المؤكسد كلما تم تخفيف حمض النتريك كلما كان الفعل المؤكسد كبيراً وشديداً . والبحوث الكثيفة التي جرت عن الميزات الفيزيائية

لحمض النتريك وخاصة تلك التي تم إعدادها مؤخراً ، تهدف إلى إيجاد تفسير للوظيفة الثنائية التي يقوم بها حمض النتريك .

إن تركيز حمض النتريك في عملية النيترة يعتمد على المركب المطلوب نيترته ، إذ أن بعض الفينولات مثلاً يمكن نيترتها بحمض النتريك ضمن تراكيز تصل إلى ما دون 5 % بينما لا تتم نيترة البنزين عند هذه الحدود من التراكيز والهيدروكربونات الأليفاتية يمكن نيترتها حتى بتركيز 13% من حمض النتريك

ومعرفة كيفية النيترة تكون ممكنة فقط عندما تُعرف بنية وتركيب عامل النيترة , ولهذا تم إجراء العديد من الدراسات والبحوث للتوصل إلى معرفة بنية وتركيب حمض النتريك عندما يكون نقياً وعندما يمزج مع حموض معدنية أخرى

3 . حمض النتريك في مزيج مع الحموض اللاعضوية الأخرى :

الأعمال الأولى :

كان كل من Muspratt و A.W. Hofmann أول من استخدم مزيج من حمض النتريك وحمض الكبريت من أجل نيترة نيترو بنزين إلى ثنائي نيترو بنزين . وفي البداية ، أُعتبر حمض الكبريت عامل تميؤ (ماص للماء) في مزيج النيترة بحمض النيترة ، ووجهة النظر هذه ذكرت أولاً من قبل Spindler . إلا أن أولى المحاولات التي جرت من أجل تحديد وبيان صيغة حمض النتريك في مزيج مع حمض الكبريت كانت النظرية التي قدمها Markovnikov . وقد افترض أن كلا الحمضين يشكلان بلا ماء ممزوج أي : حمض نيترو سلفوريك .

$$SO_2(OH)(ONO_2)$$

بعد ذلك طوّر Sapozhnikov النظرية ، وذلك بالاعتماد على الكثافة، الموصلية الكهربائية ومقاييس الضغط البخاري الجزئي . وقد افترض وجود حالة من التوازن) بين هيدرات كل من الحمضين في مزائجهما :

$$HNO_3.nH_2O + xH_2SO_4 \rightleftharpoons HNO_3.(n-x)H_2O + xH_2SO_4.H_2O \quad (3)$$

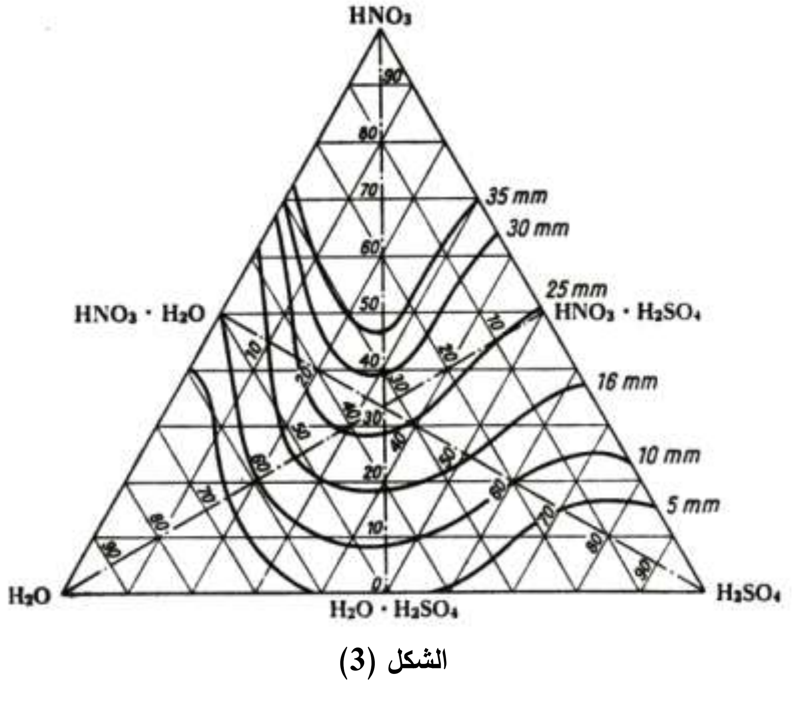
وبما أن ألفة الماء لحمض الكبريت تكون أعلى من تلك بالنسبة لحمض النتريك ، فإن حمض النتريك يصبح بالتدريج مميأً مع الزيادة في تركيز حمض الكبريت . أخيراً عند $n = \chi$ يصبح حمض النتريك لا مائي .

$$HNO_3.nH_2O + nH_2SO_4 \longrightarrow HNO_3 + nH_2SO_4.H_2O \qquad (4)$$

عند التراكيز العالية للمزائج مع محتوى الماء وجد Sapozhnikov عدم انتظام في الضغط البخاري لـ HNO_3 وكذلك في الموصلية الكهربائية . وهكذا فإن التوازن يكون حسب التالي :

$$2HNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow N_2O_5 + H_2SO_4.H_2O \qquad (5)$$

ولاحقاً لإثبات نظريته ، أعطى Sapozhnikove بعض البيانات والمعلومات عن نيترة -O السيللوز بحمض النتريك وعن نيترة النفتالين .



الشكل (3)

إن منحنيات النيترة لهذه المركبات عندما تتم نيترتها بخلطات نيترة تكون مشابهة لمنحنيات الضغط البخاري لحمض النتريك في المزائج ، وقد تم إيضاحها بعد Sapozhnikov في الشكل (3) .

إن وجهة نظر Sapozhnikov أكدها جزيئياً Walden . هذا بينما وجد كل من Halban و Eisenbrand أن الطيف الامتصاصي لحمض النتريك النقي في الأشعة فوق البنفسجية يختلف كلياً عن طيفه عندما يكون منحلاً في حمض الكبريت اللامائي . وقد فسر العلماء هذه الملاحظة بافتراض وجود بلا ماء النتريك أو بلا ماء الكبريتيك – النتريك . وهذا الافتراض يبدو أنه الأكثر احتمالاً والأقرب لفكرة أن N_2O_5 قد يتواجد في حمض النتريك المركز وهكذا اقترح كل من Veley و Manely في عام 1898 هذه الفكرة بالاعتماد على وجود حد أدنى للموصلية الكهربائية عند تركيز 96–97% لحمض النتريك ووجد نفس العلماء لاحقاً في عام 1903 دليلاً يرتكز على مقاييس معامل الانكسار . بعد ذلك ننشر Küster و Münch في عام 1905 دليلاً آخراً يعتمد على مقاييس لميزات وخواص حمض النتريك اللامائي .

وفي دراساته اللاحقة إفترض Hantzsch وذلك حسب نظرية Brönsted عن الحموض والأسس أن حمض النتريك يعمل كقاعدة بالنسبة لحمض الكبريت

وحسب رأي Brönsted ، فإن الحمض مركب قادر على التخلي عن بروتون , بينما الأساس مركب قادر على اكتساب بروتون .

إن الميزة الحمضية لمركب ما A_1 تظهر في وجود مركب آخر B_1 والذي يتصرف نفسه كأساس :

$$A_1 \longrightarrow B_1 + H^+$$

ويما أن البروتون الحر لا يمكن أن يتواجد لوحده فإنه يجب أن يتصل بالأساس B_2 وكنتيجة لذلك يتشكل الحمض A_2 .

$$H^+ + B_2 \longrightarrow A_2$$

يجتمع كل من التفاعلين ليعطيان تفاعل جديد وهو :

$$A_1 + B_2 \rightleftharpoons A_2 + B_1$$

حيث ينتقل البروتون من الحمض A_1 أو A_2 إلى الأساس B_2 أو B_1 .

إن أحد مكونات التركيب قد يكون مذيباً ، وهذه هي الحالة مع محلول حمض النتريك في حمض الكبريت ، ويلعب حمض الكبريت بتقارب قليل جداً دور الحمض , بينما يلعب حمض

النتريك دور الأساس . قام كل من Usanovich و Lewis بتعميم نظرية Brönsted وقد اعتبر الأخير ، أن الحموض مركبات قادرة على استخدام زوج واحد من الإلكترونات من جزيء آخر ، والقواعد مركبات تملك لوحدها زوج من الإلكترونات والتي قد تستخدم من قبل جزيء آخر .

تصدّى Hantsch للنظرية التي تقول بوجود N_2O_5 في الخليط الذي يقوم بالنيترة $HNO_3 + H_2SO_4$. وبسبب أهمية نظرية Hantzsch في تطوير وجهات نظرنا وآراءنا عن طبيعة عملية النيترة ، فإننا سوف نناقشها بالتفصيل

وقد طوّر Hantzsch النظرية التي ترتكز على تجارب وخبرات Schäfer في مجال الطيف الامتصاصي في الإشعاع فوق البنفسجي . كانت ملاحظة Schäfer الأساسية أن طيف حمض النتريك اللامائي في مذيب لا مائي (هكسان ، حمض الكبريت ...إلخ) يكون متناظراً مع أطياف استيرات حمض النتريك . وعلى أساس هذه البيانات افترض Hantzsch أن الحموض بشكل عام لها صيغتين :

1 – حموض حقيقية بطيف مماثل لطيف أملاح المعدن .

2 – حموض مزيفة بطيف مماثل لذلك الطيف الخاص بالاستيرات .

وحسب رأي Hantzsch فإن بنية حمض النيتريك الحقيقي هي $NO_3^-H^+$ أو $N(O_3)^-H^+$. تتصل ذرة الهيدروجين بواسطة القوة الالكترو ستاتيكية فقط ولهذا فإنها تنفصل بسهولة ، بينما بنية حمض النيتريك المركز هي بنية وتركيب الحمض المزيف غير المنحل $NO_2.OH$ أو $N(O_2)OH$. إن كلا الصيغتين تكونان متوازنتين .

تعمل صيغة المزيف كعامل نيترة وأسترة . كما أن إضافة الماء تزيح المعادلة باتجاه تشكل صيغة متفككة للحمض الحقيقي والتي ليس لها أي ميزات وخواص نيترة .

$$NO_2OH \xrightleftharpoons{H_2O} NO_3^-H^+ \qquad (6)$$

وهكذا فإن إضافة حمض الكبريت إلى حمض النتريك يزيد من تركيز الحمض المزيف . ولكون حمض الكبريت هو الأقوى فإنه يتخلى عن بروتون لحمض النتريك المزيف ويؤدي إلى تشكل الأيونات الحادية والثنائية التكافؤ .

$$NO_2.OH + H_2SO_4 \longrightarrow NO(OH)_2^+ + HSO_4^- \qquad (7)$$

$$NO_2.OH + 2H_2SO_4 \longrightarrow N(OH)_3^{2+} + 2HSO_4^- \qquad (8)$$

سمّى Hantzsch الأيون $H_2NO_3^+$ *nitracidium* والأيون $H_3NO_3^2$ *hydronitracidium* . وتبدو المعادلة رقم (8) والتي حسبها تشكل الأيون $H_3NO_3^{2+}$ صحيحة في ضوء دراسات Hantzsch الكريومترية (وهي دراسات عن ترمومتر لقياس درجات الحرارة الشديدة الانخفاض) والتي نشرها في عام 1909 ، فقد وجد أن نقطة التجمد لحمض الكبريت تهبط بشكل ملحوظ عندما يضاف حمض النتريك ، مشيراً بذلك إلى أن قيمة عامل Hoffi Vañt في المعادلة ($pv = inRT$) تتراوح من 3.4 إلى 4.0 .

ومن أجل الحصول على دلائل أخرى من أجل إثبات هذه النظرية قام Hantzsch في عام 1925 بفحص الطيف الامتصاصي للأشعة فوق البنفسجية لحمض النتريك . وعند التخفيف بالماء يظهر شريط والذي يمكن أن تنسب إلى الأيون NO_3^- . إن الشريط غير موجود في محاليل حمض النتريك في حمض الكبريت ، وبالتالي حسب رأي المؤلف فإن الأيونات $H_2NO_3^+$ و $H_3NO_3^+$ يجب أن تظهر في مثل هذه الظروف .

وقد أشار Halban إلى أن الاختلاف بين الطيف الامتصاصي لحمض النتريك النقي وبين الطيف الخاص بمزيجه مع حمض الكبريت يكون بسبب وجود N_2O_5 في المزيج ، بينما يعتقد Walden فإن السبب هو وجود أيون النيترونيوم NO_2^+ ، والذي سوف يدرس لاحقاً في المزيج . حاول Hantzsch الحصول على دليل آخر إضافي عن وجود الأيونات المذكورة أعلاه ، وذلك باستخدام

طريقة الموصلية الكهربائية ولكن جهده كان بلا طائل . أخيراً حاول عزل السلفات للأيونات *nitracidium* و *hydronitracidium* الافتراضية .

$H_2NO_3^+ (HSO_4)^-$ and $(H_3NO_3)^{2+} (HSO_4)_2^-$

على الرغم من أنه لم ينجح في عزل هذه الأملاح فقد سلّم من أجل إثبات نظريته ، بأن المركب ذو الصيغة التجريبية $N_2O_5.4SO_4.3H_2O$ تم عزله من قبل weber في أوائل عام 1871 كملح لحمض pyro sulphuric .

$(H_2NO_3)^+ (HS_2O_7)^-$ or $(H_3NO_3)^{2+} (S_2O_7)^{2-}$

إلا أن ملاحظة هولمز Holmes تبدو وكأنها تؤكد نظرية وفرضية Hantzsch وقد بين هولمز بواسطة التحليل الحراري وجود المركب الجزيئي $(H_2SO_4)_5.HNO_3$ أو $N_2O_5._{10}SO_3._{11}H_2O$ بدرجة انصهار تبلغ +23م°. وفي عام 1949 أشار بنفس الطريقة إلى وجود المركب $2\ N_2O_5._{11}SO_3._9H_2O$ (بدرجة انصهار +18.8م°) يضاف إليهما كل من Heertjes و Revallierاللذين أشارا إلى وجود المركب $HNO_3.2SO_3$ والذي يكون حسب رأي Spasokukotskii بيرو سلفيت النيترونيوم $NO_2^+.HS_2O_7^-$.

وأخيراً أشار Hantzsch في دراسة نشرت ما بين عامي 1925− 1928 إلى التناظر والتشابه بين المركبات المذكورة أعلاه ومركبات النتريك وحموض فوق كلوريك وقد نجح في عزل وفصل فوق كلوريت الـ nitracidium والـ hydronitracidium البلوري .

$(H_2NO_3)^+ (ClO_4)^-$ and $(H_3NO_3)^{2+} (ClO_4)_2^-$

وحسب رأي Hantzsch فإن نترات الـ nitracidium والـ hydronitracidium تكون موجودة في حمض النتريك المركز .

$(H_2NO_3)^+ (NO_3)^+$ and $(H_3NO_3)^{2+} (NO_3)_2^-$

دعم نظرية Hantzsch كل من Lauer و Oda اللذين تفحصا عملية النيترة لأنثرا كوينون ونيتروبنزين بمزيج من حمض النتريك وحمض الكبريت ، حيث يحوي حمض الكبريت على 20% ما إلى 5% من ثلاثي أكسيد الكبريت

وقد وجدا أن الطاقة الفعالة لتفاعل النيترة كان 21.65 كالوري/مول . وعندما كان محتوى الماء لحمض الكبريت ضمن معدل 4.4-13% بينما كان المعدل فقط 13.30 كالوري/مول عندما كان حمض الكبريت اللامائي موجوداً ، وكذلك كانت نسبة التفاعل أعلى بوجود هذه التراكيز من الماء أكثر مما هي عليه في الوسط اللامائي .

وقد خلص كل من Lauer و Oda إلى النتائج التالية :

1- في خلطات بنسبة 89 % من حمض الكبريت يتواجد حمض النيتريك بشكل صيغتين : حمض نيتريك مزيف وحمض نتريك حقيقي وهذا حسب رأي نظرية Hantzsch . تعمل صيغة الحمض المزيف فقط كعامل نيترة . وعند التخفيف بالماء ، يهبط وينخفض تركيز الحمض المزيف .

2- في خلطات يكون فيها نسبة حمض الكبريت 89-98% ، يتواجد حمض النيتريك بشكل رئيسي كحمض نيتريك مزيف مع كمية معينة من سلفات حمض النيتريك .

3- عندما تستخدم نسبة 98-100% من حمض الكبريت فإن محتوى سلفات النيتريك يزداد .

4- في خلطات غير مائية والحاوية على SO_3 الحر ، تعمل فقط سلفات النيتريك كعامل نيترة . وهناك فرضية مختلفة اقترحها Euler في عام 1922، فقد افترض أن محلولاً من حمض النتريك في حمض الكبريت يحتوي على نيترونيوم أو أيون النتريل ، NO_2^+ .

وقد دعم وجهة النظر هذه Walden، وبالأخذ بعين الاعتبار الموصلية الكهربائية العالية لحمض النتريك فقد اعتقد Walden أن HNO_3 يجب أن يعتبر الكتروليت أمغوتري وشرح هذه الفكرة عن طريق المعادلة التالية :

$$HNO_3 + NO_2 \rightleftharpoons H_2N_3O_8 \qquad (9)$$

وعلى الاعتماد على الدراسات الخاصة بقياس التوصيل Conduc tometric وبالأخذ بعين الاعتبار الفعل الحفاز والمنشّط لثاني أكسيد النيتروجين في عملية النيترة ، اقترح كل من Klemenc و Schöller أن "الحمض -E" الافتراضي يتشكل في أثناء تفاعل حمض النيتريك مع ثاني أكسيد النيتروجين وبالتالي يكون كامل الوحدة . هي المسؤولة عن عملية النيترة .

$$2RH + H_2N_3O_8 \longrightarrow 2RNO_2 + NO_2 + H_2O \qquad (10)$$

الحمض -E

وبالرجوع إلى رأي هؤلاء المؤلفين تحدث عملية تفاعل النيترة كالتالي :

$$2RH + H_2N_3O_8 \longrightarrow 2RNO_2 + NO_2 + H_2O \qquad (11)$$

بعض الدراسات الحديثة

البحوث الكريومترية : لاقى عمل Hantzsch وما توصل إليه من نتائج الكثير من النقد والمراجعة. وقد لفت Titove النظر في عام 1941 في دراسته التي نشرها إلى حقيقة مفادها أنه ولا واحدة من الافتراضات الموجودة والتي تدور حول فعل وتأثير حمض الكبريت على حمض النتريك قد شرحت ملاحظة Hantzsch والتي تقول بأن قيمة عامل Van,l - Hoi بالنسبة لحمض النتريك المذاب في حمض النتريك قد يكون قريباً من الرقم (4) . وقد أورد Titove المعادلات والمعادلات التالية بالاعتماد على وجهات نظر متعددة ومختلفة :

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \longrightarrow (HO_3S)ONO_2 + H_2SO_4.H_2O \quad (12)$$

(معادلته تعتمد على رأي Markovinkov) .

$$2HNO_3 + 2H_2SO_4 \longrightarrow N_2O_5 + HSO_4^- + H_2O^+ \quad (13)$$

معادلة تعتمد على رأي Sapozhnikove ومعادلات Hantzsch 7 و 8 .

وحسب رأي Titove فإن أبسط طريقة لشرح ملاحظات Hantzsch ، هي إيضاحها في صيغة معادلة متوازنة والتي يظهر أو يحدث فيها كايتون النيترونيوم .

***ملاحظة* : أيون النيترونيوم يدعى أحياناً نتريل أو أيون نيتروكسيل .**

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons NO_2^+ + 2H_2SO_4^- + H_3O^+ \quad (14)$$

ويعتقد Tiove أن أيونات Hantzsch من hydronitraidiun nitracidium , يجب اعتبارها كأيونات نيترونيوم المميأة :

$$H_2NO_3^+ + H^+ \longrightarrow NO_2^+ + H_3O^+ \quad (15)$$

$$H_3NO_3^{2+} \longrightarrow NO_2^+ + H_3O^+ \quad (16)$$

وجهة النظر هذه أكدها اختبارياً وتجريبياً كل من Ingold وتلاميذه في عام 1950 وذلك عندما قاما بعزل أملاح نيترونيوم البلورية .

وباستخدام طرق أكثر دقة وموضوعية حول المقاييس الكريومترية ، وجد كل من Ingold وأتباعه في عام 1946 أن قيمة عامل I- Van,l - Hoff في حمض الكبريت هي 4.4 . ووضح Ingold هذا بواسطة المعادلة (18) .

وتجدر الإشارة هنا إلى أن معادلة مماثلة خاصة بحمض النيتروز في حمض الكبريت قد اقترحها Hantzsch في أوائل عام 1909 .

$$HONO + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons NO^+ + 2H_2SO_4^- + H_3O^+$$

(17)

بكاتيون نيتروزينوم NO^+ .

إن قيمة i يمكن شرحها بواسطة المعادلة التي تفترض تشكل أيون النيترونيوم NO_2^+ :

$$HNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow NO_2^+ + 2H_2SO_4^- + H_3O^+ \quad (18)$$

وبشكل مماثل بالنسبة لمحاليل N_2O_5 أو N_2O_4 في حمض الكبريت ، فقد وجد Ingold وأتباعه أن i = 6 والذي سوف يتوافق مع المعادلات :

$$N_2O_5 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2NO_2^+ + H_3O^+ + 3HSO_4^- \quad (19)$$

$$H_2O_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow NO_2^+ + H_3O^+ + 3HSO_4^- \quad (20)$$

وتم التحقق من هذه المعادلات بواسطة تفحص واختبار ميزات وخواص النيترة لمثل هذه المزائج ، كذلك بيّن Titor رأيه حول فكرة أن استيرات حمض النيتريك في حمض الكبريت تعطي أيونات نيترونيوم ، وهذا يظهر في التفاعل مع نترات الإيثيل :

$$C_2H_5ONO_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow NO_2^+ + C_2H_5OH_2^+ + 2H_2SO_4^- \quad (21)$$

إن وجهة نظر Titor الرئيسية حول وجود أيون نيترونيوم في محاليل كهذه تبدو صحيحة ، وخاصة فيما يتعلق بالدراسات والبحوث الكريومترية لـ L.P.Kuhn الذي وجد ذلك بالنسبة لمحلول من نترات الإيثل في حمض الكبريت i = 6 . وهذا سوف يتوافق مع المعادلة :

$$C_2H_5ONO_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow NO_2^+ + 2HSO_4^- + H_3O^- + C_2H_5O.SO_3H \quad (22)$$

إن التشابه والتماثل بين الطيف الامتصاصي فوق البنفسجي لحمض النيتريك والطيف الخاص بنترات الإيثل في حمض الكبريت يؤكد هذا المفهوم وهذه الخلاصة :

قام كل من Gillespie و Graham بإجراء الفحوص الكريومترية لمحاليل حمض النيتريك في الأوليوم . إن النتائج المستحصل عليها تتوافق مع المعادلة التالية ، مع التسليم بتشكل أيون نيترونيوم :

$$HNO_3 + 2H_2S_2O_7 \longrightarrow NO_2^+ + HS_2O_7^- + 2H_2SO_4 \quad (23)$$

وحسب ورقة Titove لعام 1941 حول بلا ماء النيتريك فإنه حسب قوله ينفصل ويتفكك إلى نيترونيوم وأيونات نترات :

$$N_2O_5 \rightleftharpoons NO_2^+ + H_3O^+ \quad (24)$$

وكل البحوث والدراسات الكريومترية التي أجراها كل من Gillespie و Hughes و Ingold تؤكد وتثبت هذه المعادلة .

بحث العلماء وتفحصوا النظام $H_2O + nN_2O_5$ حيث $n < 1$. وحسب دراساتهم وأبحاثهم فإن حمض النيتريك اللامائي الموجود في هذا النظام يخضع لعملية تفكك تلقائي حسب الطريقة التالية :

$$3HNO_3 \rightleftharpoons NO_3^- + NO_2^+ + HNO_3H_2O \quad (25)$$

وقد أظهرت الحسابات والتقديرات أن محتوى الأيونات NO_2^+ و NO_3^+ في حمض النيتريك اللامائي عند الدرجة –40م° هو 1.2 و 1.7% وزناً . ويبلغ محتوى الماء 0.5% (على شكل هيدرات حمض النيتريك) . وقد دعم وأكد Bennett وأتباعه هذا التفسير للدراسات الكريومترية . ومن أجل إثبات وجود أيون NO_2^+ فقد حاولوا أن يظهروا أنه عندما تتم عملية التحلل الكهربائي فإن

الأيون يزاح باتجاه الكاثود . ولم ينجحوا في الحصول على دليل وإثبات كافي لهذه الخطوة ، على الرغم من أنهم وجدوا أن حمض النيتريك يبتعد عن الأنود . ولم تفسر هذه الظاهرة إلاعندما تم التحليل الكهربائي بوجود الأوليوم وأملاح الباريوم ، وعندما يكون انتقال حمض النيتريك باتجاه الكاثود مؤكداً ومثبتاً .

وبدراسة الاستقطاب الكاثودي لحمض النيتريك لاحظ Minc انبعاث ثاني أكسيد النيتروجين عند الكاثود ، وقد يكون هذا دليلا إضافياً يثبت انتقال النيتروجين الحاوي على الأيون NO_2^+ باتجاه الكاثود .

أعطى Brand طريقة بسيطة من أجل تحليل مزائج النيترة التي تؤكد نظرية تشكل أيون النيترونيوم في محاليل حمض النيتريك في الأوليوم . ومن المعروف أن SO_3 الحر والموجود في المحلول قد يعاير بالماء حتى تختفي الرغوة . وتعطي هذه الطريقة نتائج دقيقة . إن حجم الماء المضاف من أجل المعايرة للمزيج HNO_3+ الأوليوم يكون أصغر من الكمية المستعملة من أجل معايرة الأوليوم النقي بدون HNO_3 . وسوف يكون هذا دليلاً للتفاعلات :

$$HONO_2 \longrightarrow NO_2^+ + OH^- \qquad (26)$$

$$OH^- + H^+ \longrightarrow H_2O \qquad (27)$$

إن حجم الماء المضاف في عملية المعايرة لـ SO_3 يكون أقل .

بيّن Brand أنه في محلول من حمض النيتريك في حمض الكبريت ، يحدث تشكل للماء أيون HSO_4^- والذي يتحد مع SO_3 الحر . إن كمية نطاق SO_3 تتوافق مع المعادلة :

$$HNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow NO_2^+ + 2H_2SO_4^- + H_3O^+ \qquad (18)$$

إلا أنه يضاف فقط حمض الكبريت إلى حمض النيتريك والذي يزيد من ميزات وخواص النيترة للأخير ، إن مواداً مثل فلوريد البورون

(R.J.Thomasetal) أو فلوريد الهيدروجين (Simson et al) عندما تضاف إلى حمض النيتريك فإنه يكون لها تأثير مشابه ومماثل .

هذه الظواهر يمكن أخذها بعين الاعتبار مع افتراض تشكل أيون النيترونيوم

$$BF_3 + HNO_3 \longrightarrow NO_2^+ + BF_3OH^+ \quad (28)$$

$$2HF + HNO_3 \longrightarrow NO_2^+ + H_2O^+ + 2F^- \quad (29)$$

الدراسات الموصلية المترية :

أظهرت الدراسات الموصلية المترية لحمض النيتريك من قبل M édard وفيما بعد من قبل Dalmon أنه عند إضافة الماء إلى الحمض اللامائي فإن الموصلية تهبط إلى الحد الأدنى عند تراكيز 96–97% من HNO_3 وبعد ذلك ترتفع ثانية عند القيم بتخفيف آخر .

ويمكن شرح هذا في ضوء الحقيقة التي تقول بأن حمض النيتريك اللامائي يتفكك وينحل ولكن بوجود كميات صغيرة من الماء فإنه يتحول إلى هيدرات غير مفكك $HNO_3.H_2O$ ويتفكك الهيدرات عندما القيام بتخفيف آخر .

وفي مقاييس التوصيل المترية لمركب ذو مكونين حيث HNO_3 يكون أحد المكونين فقد أثبت Usanovich وأتباعه وجهة النظر التي تقول بأن حمض النيتريك له ميزة حمضية قلوية أي يمكن أن يكون حمضياً أو قلوياً وذلك بالاعتماد على المكون الآخر ، وهكذا فإن يلعب دور القلوي تجاه حمض الكبريت , وكحمض قوي اتجاه الماء . وكذلك يؤثر كحمض اتجاه CH_3COOH و CCl_3COOH ويتصرف كأساس مع CH_2ClCOO و $CHCl_2COOH$.

إن إضافة مركبات مثل H_3PO_4 ، H_2SO_4 والتي يؤثر فيه النيتريك كقلوي ، تزيد من مميزات النيترة لـ HNO_3 . وعلى النقيض فإن إضافة المركبات مثل الماء أو نيتروبنزين والتي يتصرف اتجاهها حمض النيتريك كحمض ، تقلل من تأثير النيترة لـ HNO_3 .

إن دراسة Hantzsch ، التي تقول بأنه مع حموض قوية مثل الكبريت والفوسفور ، تتشكل أيونات $H2NO_3^+$ و $H_3NO_3^{2+}$ ، أدت بـ Usanovich للاستنتاج بأن هذه الكاتيونات فقط هي عوامل النيترة للمركبات العطرية . من جهة أخرى فإن إضافة الماء يؤدي إلى تشكل أيونات NO^+ والتي تبدو بأنها عوامل النيترة لهيدروكربونات الأليفاتية .

وقد تفحص كل Swinarski و Dembinski و Swinarski و Piotrowski التوصيل الكهربائي لخلطات حمض النيتريك وحمض الكبريت مع أو بدون الماء . إن نتائج مثل هذه المقاييس موضحة في الجدول ، وهي تظهر العلاقة بين التوصيل وتراكيز HNO_3 .

وأهم النتائج التي تم التوصل إليها :

1 – التوصيل العالي لـ H_2SO_4 اللامائي قد يكون بسبب التفكك والانحلال

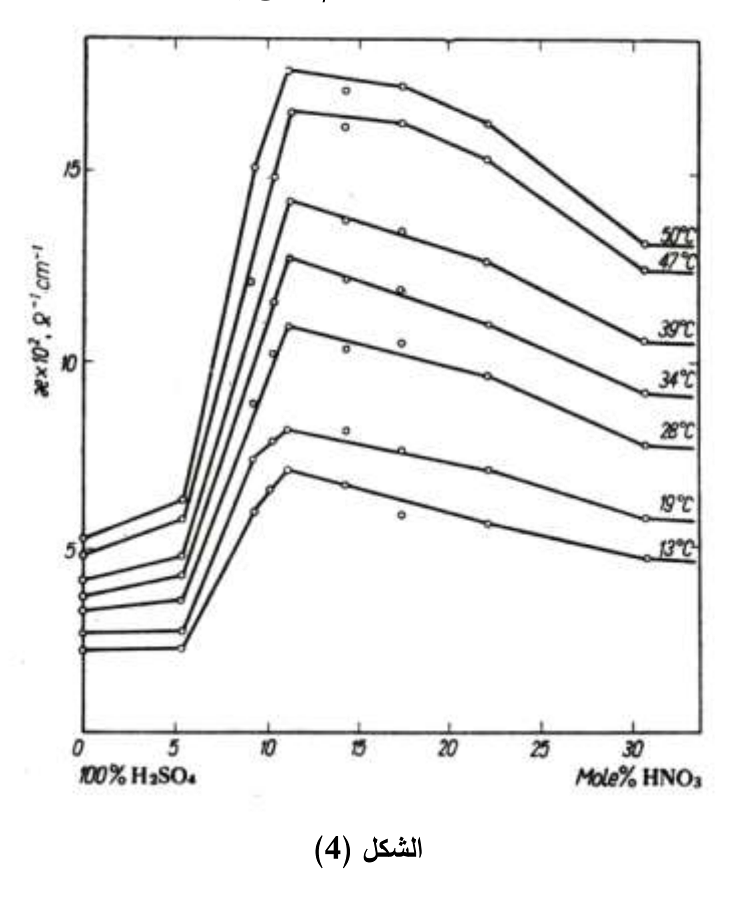
$$2H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3SO_4^+ + HSO_4^- \qquad (30)$$

2 – إن الزيادة الحادة في التوصيل للمزيج ، وذلك عن إضافة الماء بكميات تصل إلى ما دون 9% من H_2O تشير إلى اكتمال عملية التأين لحمض لنتريك . ويمكن تفسير التفكك بواسطة المعادلة (18) السابقة :

$$HNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow NO_2^+ + 2H_2SO_4^- + H_3O^+ \qquad (18)$$

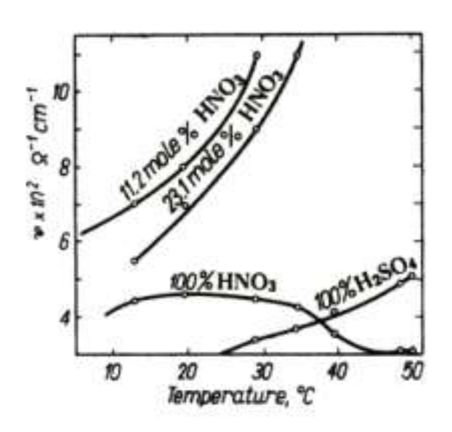
3 – تقل التوصيل بزيادة أخرى في تركيز HNO_3 ، وقد يكون السبب لهذا هو تشكل أيونات أقل حركية مثل : أيون النيترونيوم المميأ .

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \longrightarrow H_3NO_3^{2+} + 2HSO_4^- \qquad (31)$$



الشكل (4)

كما أشار العلماء إلى التشابه ما بين منحنيات التوصيل (الشكل 4) ومنحنيات اللزوجة الشكل (14) ، إن أشكال هذه المنحنيات يمكن تفسيره بنفس الطريقة وذلك بواسطة تشكل واختفاء $(H_3NO_3)_2^+$ وأيونات NO_2^+ .



الشكل (5)

كذلك تفحص كل من Swinarski و Piotrowski موصلية حمض النيتريك النقي وحمض الكبريت الشكل (5) . إن المنحني الذي يشير إلى حمض النيتريك له حد أعظمي يصل إلى 20م° . وعند الدرجة 40م° تهبط الموصلية .

وهناك ظاهرتين تجدر الإشارة إليهما : الأولى هي الزيادة الطبيعية للموصلية مع زيادة درجة الحرارة . والثانية هي المعادلة (32) والتي تُنقل إلى اليمين عند درجات الحرارة العالية .

$$NO_2^+.H_2O + NO_3^- \rightleftharpoons 2HNO_3 \rightleftharpoons N_2O_5 + H_2O \quad (32)$$

وبالاعتماد على تجاربهم حول التحلل الكهربائي لـ 80 – 100% من حمض النيتريك ، توصل كل من Swinarski و Bialozynski إلى خلاصة مفادها أن أيون النيترونيوم يتواجد أساساً على شكل مميأ $NO_2^+.nH_2O$.

عزل الأملاح التي يكون فيها حمض النيتريك كاتيوناً :

إن التجارب التي قام بها Hantzsch حول تحضير فوق كلورات الـ hydronitracid , nitracid قد تم التحقق منها وبرهنتها ، فقد حضر Ingold وأتباعه في الواقع أملاح ذات صيغة تجريبية موافقة لـ $(H_3NO_3)_2^+(ClO_4)_2^-$ وقد أقروا كذلك بأن المادة كانت مزيجاً من فوق كلورات النيترونيوم $(NO_2)^+(ClO_4)^+$ وكذلك هيدرات فوق كلورات الحمض المعروف جداً $(H_3O)^+(ClO_4)^-$. وقد فصلوا كلا المركبين بواسطة التبلور التجزيئي . من نيتروميثان ، إلا أنهم لم ينجحوا في تحضير المركب $(H_2NO_3)^+(ClO_4)^-$.

وبالنسبة للمركب weber فإن صيغة بيروسلفات النيترونيوم في الوقت الحاضر هي $(NO_2)^+(HS_2O_7)^-$. إن تفحص طيف رامان والطيف الامتصاصي للأشعة تحت الحمراء (والتي سوف تدرس لاحقاً) تثبت بنية وتركيب ملح النيترونيوم لكل هذه المركبات .

اعتبر Ingold وأتباعه بلا ماء النيتريك كنيترات النيترونيوم $(NO_2)^+(NO_3)^-$ (انظر كذلك المعادلة 24) . حصلوا كذلك على ثنائي وثلاثي سلفات النيترونيوم بواسطة معالجة بلا ماء النيتريك بـ SO_3 .

$$(NO_2)_2^+(S_2O_7)^{2-} \text{ and } (NO_2)_2^+(S_3O_{10})_2^2$$

وقد حضّر Emeléus و Woolf عدداً من أملاح النيترونيوم البلورية مثل : $NO_2^+BF_4$ ، $(NO_2^+)_2S_3O_{10}^{2-}$ ، $(NO_2^+)_2S_2O_7^{2-}$ ، $NO_2^+HS_2O_7^-$ ، $NO_2^+SBF_6^-$ ... إلخ .

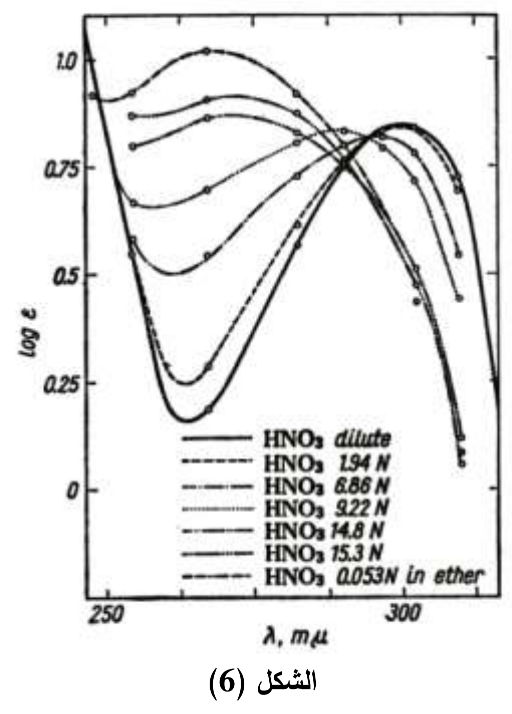
تفحص طيف حمض النيتريك (لوحده ومع مزيج من حمض الكبريت) :

الطيف الامتصاصي فوق البنفسجي :

إن الدراسات والبحوث الأولى عن الطيف الامتصاصي فوق البنفسجي لحمض النيتريك ، والحاوي على كميات محددة من الماء ، قد جرت من قبل Harthey . وقد لاحظ أن الشريط عند حوالي 302 m μ للأيون النيترات يختفي تدريجياً مع زيادة تركيز حمض النيتريك .

ويجب لفت النظر إلى دراسة Schäfer ما بين عامي 1910 وعام 1916 والتي أشير إليها مسبقاً وكذلك عمل كل من Halban و Eisenbrand .

فحص Halban و Eisenbrand الطيف الامتصاصي لحمض النيتريك عند تراكيز تصل إلى 68% وأكثر (15.3N) ولاحظوا الانخفاض في كثافة شريط أيون NO_3^- مع تزايد التركيز .



الشكل (6)

كذلك لاحظوا بلوغ الحد الأعظمي عند 265 m μ في أطياف محاليل الحمض اللامائية في الإيثر اللامائي ونسبوا هذا إلى وجود جزئي NO_2-OH غير المتأين (الشكل 6) ، إلا أن Hantzsch لم يثبت هذا الجزء من عملهم ، ولم يجد أي حد أعظمي في منحني الامتصاص بنسبة 100% من حمض النيتريك ، ولا في منحني محلول حمض النيتريك في الإيثر اللامائي .

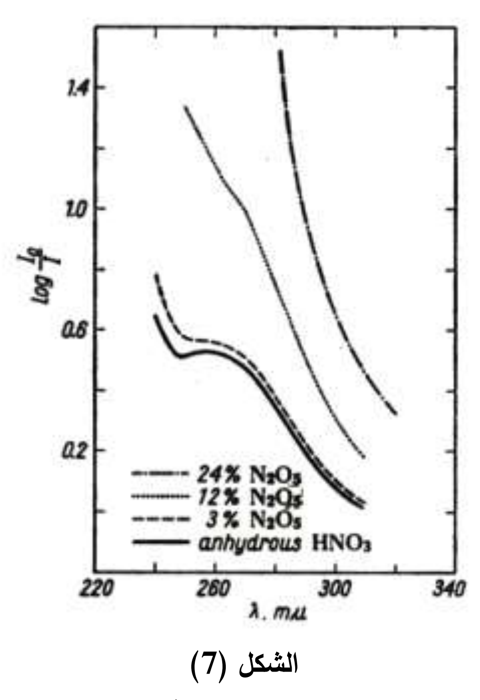
ولم يلاحظ ظهور أي شريط عند إضافة كمية ضئيلة من الماء لمثل هذا المحلول الإيثري .

جرت تجارب واختبارات أخرى حول الطيف الامتصاصي فوق البنفسجي لحمض النيتريك في مذيبات عضوية من قبل عدد من العلماء Dalmon و Bellin ، Kortüm .

من جهة أخرى بيّن كل من Thornetal ، R.N.Jones وجود بنتوكسيد النيتروجين في حمض النيتريك بنسبة 95 – 96% ووجود تراكيز عالية

إن وجهة النظر هذه تعتمد على الملاحظات التالية :

عند التراكيز التي تتراوح بين 80 – 95% يسيطر NO_2OH غير المنحل والذي سوف يكون مسؤولاً عن الحد الأعظمي للامتصاص تقارب 260 µ m . هذا الجزيء أو الأيون (260 µ m) يكون موجوداً في تركيز أعظمي يتراوح من 91 إلى 92% . عند 95 إلى 96% تحدث تغييرات في الطيف والتي أن نفروها إلى وجود N_2O_5 الحر في المحلول .



الشكل (7)

إن فشل Hantzsch لإيجاد حدا أعظمياً للامتصاص في محلول حمض النيتريك في الإيثر وذلك حسب رأي Jones وأتباعه يعود إلى وجود N_2O_5 في حمضه . وفي الواقع هؤلاء العلماء أشاروا إلى أن محاليل N_2O_5 في حمض النيتريك لم تظهر حداً أعظمياً (الشكل 7) . أوضح Jones وجهة النظر التي تقول بأن تحديد (260 mμ) مع جزيء حمض النيتريك غير المتفكك (الحمض المزيف الذي أشار إليه Hantzsch) يكون فرضية ليس لها أي دليل كافي .

وقـد اقتـرح أن الشـريط 260 μ m يـتم تقديمـه بواسـطة الأيـون NO_2^+ أو بواسطة الجزيء N_2O_5 غير المتفكك . إن الكثافة العالية لهذا الامتصاص يمكن أن تزيل أثر الامتصاص الضعيف لأيون النيترات عند 302 μ m .

وقد لخص وجهات نظره وآرائه حسب التالي :

$$N_2O_5 + H_2O \rightleftharpoons O \leftarrow N \overset{\displaystyle O \;--\; HO}{\underset{\displaystyle OH \;--\; O}{\big\langle \qquad \big\rangle}} N \rightarrow O$$

$$N_2O_5 \rightleftharpoons NO_2^+ + NO_3^-$$

$$\rightleftharpoons 2HONO_2 + 2H_2O \longrightarrow 2NO_3^- + 2H_3O^+ \qquad (33)$$

شرح Spasokukotskii نتائج هذه الدراسات بنفس الطريقة ، ويعتقد أن الحد الأعظمـي الامتصاصـي عنـد 265 μ m يتوافـق مـع أيـون النيترونيـوم NO_2^+ والذي يتشكل بواسطة عملية (تأين – تلقائي) .

$$3HNO_3 \rightleftharpoons NO_2^+ + H_3O^+ + 2NO_3^- \qquad (34)$$

والذي يحدث مع التأين العادي :

$$HNO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_3^- \qquad (35)$$

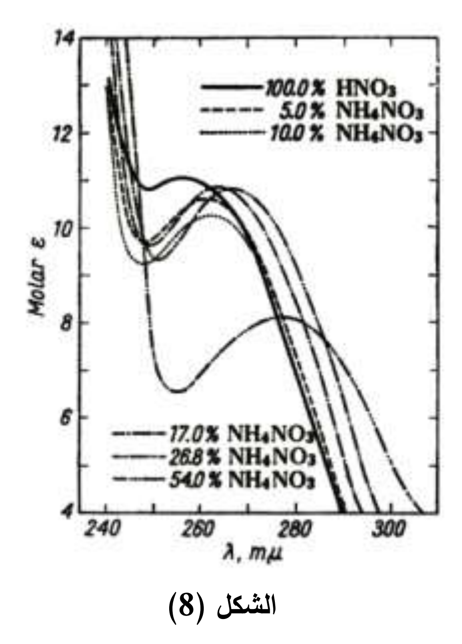
إن الزيادة في التركيز تشتمل على تشكل N_2O_5 ، وبالتالي فإن تركيز أيونات NO_2^+ يقلل من توازن التفاعل :

$$NO_3^- + NO_2^+ \rightleftharpoons H_2O_5 \qquad (24)$$

ولكونه أزيح إلى اليمين .

إن شريط الامتصاص الأعظمي عند 5% من الماء يتوافق مع إزاحة التوازن إلى اليسار ، وذلك عندما يتشكل الكثير من NO_2^+ .

ومن وجهة النظر العملية عند استخدام وتطبيق محاليل نيترات الأمونيوم في حمض النيتريك حسب طريقة Köffer - Bachman لتصنيع Cyclonite فإن الدراسات والبحوث عن هذه المحاليل من قبل R.N.Jones و Thorn تعتبر هامة وذات قيمة .



الشكل (8)

فقد قاموا باختبار وفحص المحاليل الحاوية على 54غ من نيترات الأمونيوم في 100غ من المحلول . والنتائج التي توصلوا إليها مسجلة في الشكل (8) ، ويجب التنويه إلى أن إضافات صغيرة من نيترات الأمونيوم تسبب انخفاضاً في كثافة الحد الأعظمي للامتصاص إلى ما يقارب 262 m μ إلا أن إضافة أخرى من نيترات الأمونيوم تؤدي بعد ذلك إلى زيادة كثافة الامتصاص ، ومن ثم تهبط ثانية عند الوصول إلى تراكيز أعلى . إن الإزاحة bathochromic الملحوظة للحد الأعظمي للامتصاص في مزيج حاوي على 54% من NH_4NO_3 ، قد

يكون سببه التأثير الإضافي للحد الأعظمي الامتصاصي لأيون النيترات عند 301.5 μ m بالاشتراك مع الأيون NO_3^- للملح المضاف .

طيف رامان :

لعبت دراسات طيف رامان دوراً خاصاً في إيضاح وبيان بنية وتركيب حمض النيتريك ، كذلك ألقت الكثير من الضوء على التغيرات والتبدلات التي يخضع لها حمض النيتريك وذلك عند التخفيف بالماء ، حمض الكبريت ، الأوليوم ....إلخ .

أعطى Chédin النتائج التالية عن تفحص واختبار طيف رامان لحمض النيتريك عند تركيز حمضي يتراوح من 6.3 إلى 99.8% (الجدول 1) .

TABLE 1

THE RAMAN LINES OF NITRIC ACID AT DIFFERENT CONCENTRATIONS

99.8%	95%	89.%	64%	52.1%	30.2%	24.5%	6.3%
611 cm⁻¹	613 cm⁻¹	620 cm⁻¹	642 cm⁻¹	657 cm⁻¹	—	—	—
674	678	681	693	702	718 cm⁻¹	717 cm⁻¹	—
922	923	932	957	969	990	—	—
1048	1048	1052	1053	1053	1053	1053	1053 cm⁻¹
1103	—	—	1124	1128	—	—	—
1295	1300	1306	1308	1315	—	—	—
1537	1537	—	—	—	—	—	—
1679	1679	1679	1686	—	—	—	—

وبالنسبة لـ Chédin يمكن تعيين خط رامان عند 10.50سم$^{-1}$ للأيون NO_3^- وجد كل من Chédin و Fénéat الخطوط والشرائط التالية في أثناء بحوثهم ودراساتهم الإضافية التي أجروها عن طيف رامان ذو التردد العالي :

خطوط ضعيفة عند تواتر : 2550 سم$^{-1}$. 2700 سم$^{-1}$. 3150 سم$^{-1}$

خط قوي عند تواتر : 3400 سم$^{-1}$

عند إضافة الماء فإن كثافة الشريط 3400سم$^{-1}$ تنخفض وتقل بينما تزداد كثافة الشرائط الأخرى . ويبدو أنه من المحتمل أن الشرائط عند 3400سم$^{-1}$ تعود لجزيئات حمض النيتريك المرتبطة برباط الهيدروجين بينما الخطوط عند 2550

سم$^{-1}$ و 2700 سم$^{-1}$و 3150 سم$^{-1}$ من المحتمل أنها تعود لجزيئات هيدرات حمض النيتريك .

أوضح كل من Médard و Chédin في عام 1935 أن محاليل حمض النيتريك في حمض الكبريت قد أنتج وقدم طيف رامان بخطين متميزين عند اخط 1050 و 1400سم$^{-1}$. وكما رأينا فإن الخط 1050سم$^{-1}$ يكون موجوداً في حمض النيتريك ذو التراكيز المتعددة والمتنوعة بينما الخط 1400سم$^{-1}$ فإنه لم يلاحظ .

وكل الدراسات والبحوث الأخرى التي أجراها Chédin و Susz و Briner و Favarger قد أظهرت بلا ماء النيتريك (N_2O_5) في حمض النيتريك يقدم ويعطي الخطوط 1050 سم$^{-1}$ و 1400سم$^{-1}$. وانطلاقاً من هذا فإن الافتراض قد تطور بحيث يشير كلا الخطين إلى وجود N_2O_5 في خلطات من حموض النيتريك والكبريت . وهكذا يبدو أن نظرية Sapozhhnikove قد تحققت وتم تأكيدها . إلا أن البحوث والدراسات الأخرى قد أظهرت أن هذا التفسير للنتائج ليس صحيحاً تماماً . وبالنسبة لـ Chédin فقد أوضح أن محاليل N_2O_5 في رباعي كلور الكربون ، الكلورفورم ، نيتروميثان , أوكسي كلور الفوسفور المنتجة عند الخطوط 707 ، 860 ، 1033 ، 1240 ، 1335سم$^{-1}$ (بالإضافة إلى خط المذيب) ، بينما لا يكون هناك الخطوط 1050 و 1400سم$^{-1}$ ، إلا أن N_2O_5 الصلب قد أظهر وجود كل من الخطوط 1050 و1400 سم$^{-1}$.

وبالاعتماد على ملاحظات Walden (حول دراساته الكريومترية) بأن بلا ماء النيتريك يتواجد في محلول $POCl_3$ بصيغة غير مرافقة وبأنه بالنسبة لـ Russ و Pokorny فإنه يتواجد بصيغة مرافقة عندما يكون في حالة صلبة ، فقد توصل Chédin إلى خلاصة مفادها أن طيف خطوط رامان 1050 و 1400سم$^{-1}$ تتوافق مع N_2O_5 المرافق بينما الخطوط 707 ، 860 ، 1033 ، 1240 و 1335سم$^{-1}$ تتوافق مع الصيغة الأحادية الجزيئية المرافقة لـ N_2O_5 .

وبالتـالي فـإن N_2O_5 فـي حمـض النيتريـك أو فـي محلـول حمـض النيتريـك وحمض الكبريت سوف يبدو وكأنه يتواجد بصيغة مرافقة .

بما أنـه قد تم اقتراح وجود أيون النيترونيوم NO_2^+ في حمض النيتريك وفـي خليطـه مع حمض الكبريت ثانية ، فإنـه يمكن شرح وجهة النظر التـي تقول بـأن الخـط 1400سـم$^{-1}$ يجـب أن يُحـدد ويُعـيّن بالنسـبة لـذلك الأيـون وبـأن الخـط 1050سم$^{-1}$ يجب أن يُعيّن بالنسبة لأيون النيترات NO_3^- (وقد أشـار Chédin فـي وقت مبكـر لـذلك) . وقد وجد أن أيـون هيدروسلفات $(HSO_4)^-$ الموجـود فـي حمض الكبريت وفـي خلطـات من حموض الكبريت والنيتريك كذلك يقدم ويعطـي الخط 1050سم$^{-1}$.

ينتج بلا ماء النيتريك طيفاً مكوناً من خطين وذلك لكونه يخضع للتفكك حسب المعادلـة (24) . وحسـب المعادلـة (18) أيضـا يعطـي حمـض النيتريـك أيـون النيترونيوم مع حمض الكبريت .

هذا التفسير لطيف رامان أكده وأثبته Ingold وأتباعه في عام 1946، وذلك فيما يخص المزائج من حمض النيتريك مع حموض مركزة أخرى . فمثلاً المزائج مـن حمـوض النيتريـك أو حمـوض بيروكلـور أو حمـض السـيلينك تعطـي الخـط 1400سم$^{-1}$ ذو الكثافة العالية بدون أية كمية ضئيلة من الخط 1500سم$^{-1}$. وبدلاً من الأخير فإنه تظهر الخطوط الموافقة لبيركلورات وأيونات السيلينيت

وبالاعتمـاد علـى هـذه التجـارب والاختبـارات ، فقد تقـرر أن الخطـوط 1400 و1500سم$^{-1}$ تتوافق مع الجزيئات المختلفة والمتباينة بشكل كامل . كذلك وجد أن الخـط 1400سم$^{-1}$ يظهـر عنـد إضـافة حمـض قـوي آخـر إلـى حمـض النيتريـك ، ويتوافق مع أيون NO_2^+ ، والذي يتشكل في محلول كهذا .

في عام 1936 تفحص Chédin طيف رامان لمحلول من حمض النيتريك في الأوليوم . وقد لاحظ أن الخط 1400سم$^{-1}$ وكذلك خطاً آخر يقع بين 1075 و 1095سم$^{-1}$.

حدد كلا الخطين في البداية مركب $N_2O_5(SO_3)_n$. وعلى الرغم من ذلك فإن عمل Millen و Ingold قد أظهر كذلك أن $KHSO_4$ يقدم وينتج خطاً يتراوح من 1075 إلى 1095سم$^{-1}$. ويختلف التردد باختلاف التركيز . في الوقت الحاضر يتم تحديد أيون هيدروبيروسفات $HS_2O_7^-$ والذي يتشكل حسب المعادلة التالية :

$$HSO_4^- + H_2S_2O_7 \rightleftharpoons H_2SO_4 + HS_2O_7^- \quad (36)$$

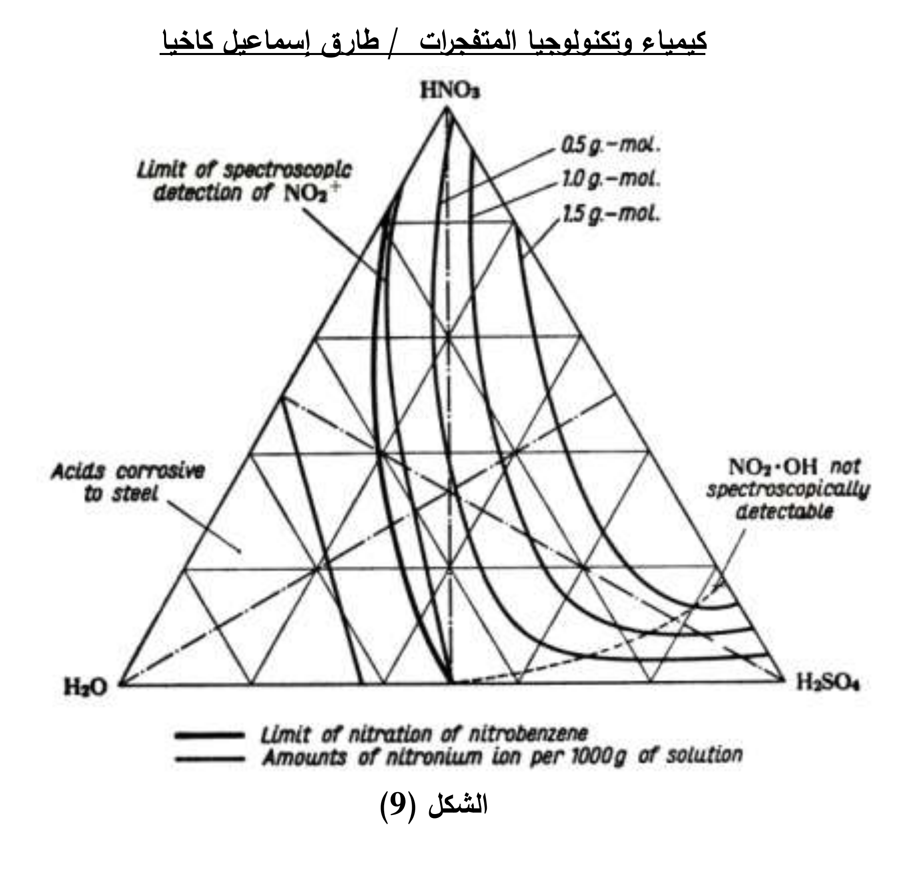
بما أنه في هذا التركيب يكون أيون HSO_4^- موجوداً بذلك الخط 1050سم$^{-1}$ فإن كلا الترددين للخطين 1095 و 1050سم$^{-1}$ يكونان متراكبان والتردد الناتج يبلغ 1095 − 1075سم$^{-1}$ وذلك بالاعتماد على كثافة تردد الخط 1050سم$^{-1}$.

إن طيف رامان للمحاليل $nH_2O + N_2O_5$ مع $n > 1$ تؤكد وجهة النظر التي تقول بأن بلا ماء النيتريك يتفكك حسب المعادلة (32) . أما حمض النيتريك المائي والذي يتشكل في هذا التركيب فإنه يتفكك إلى نفس الأيونات المعادلة (1).

يظهر الجدول (الشكل 9) تركيز الأيونات NO_2^+ في خلطات متنوعة وكلها محددة بواسطة مقاييس الكثافة لخطوط رامان .

إن حدود القدرة على نيترة نيترو بنزين بواسطة خلطات متنوعة ، غالباً ما يتطابق مع حدود كشف NO_2^+ وذلك حسب تحليل طيف رامان .

وبالنسبة لـ Chédin فإن التركيز الأعظمي لـ NO_2^+ (***ca*** 4.5غ − أيون/ل) يتواجد في محلول نسبته 20 − 40% من HNO_3 في حمض الكبريت



الشكل (9)

بنية وتركيب أيَون النيترونيوم (النتريل) NO_2^+ :

في عام 1941 اعتبر Titov لبنية أيون النيترونيوم عدداً من التراكيب الرنينية التالية :

$$O{=}N{=}O \leftrightarrow O{-}N^{+}{=}O \leftrightarrow O{=}N^{+}{-}O \leftrightarrow$$
$$O{-}N{\equiv}O^{+} \leftrightarrow O^{+}{\equiv}N{-}O \leftrightarrow O{-}N{=}O \quad (37)$$

أوضح Titov أن أيون NO_2^+ يمكن أن يعتبر كأيون ذو جزيئات متماثلة التوزيع الإلكتروني مع ثاني أكسيد الكربون $O = C = O$ وبهذا تم اقتراح بنية خطيّة لهذا الأيون .

وفي الواقع وبالرجوع إلى Williams ، Brand ، Bennett فإن البنية المتماثلة الكاملة لـ NO_2 : ($O — N^+ — O$) يجب قبولها على أساس طيف رامان . كذلك أشاروا إلى التماثل والتشابه بين CO_2 و NO_2^+ والاختلاف الوحيد يكمن بأن أيون NO_2^+ له شحنة متكاملة إضافية واحدة موجودة على النواة المركزية مقارنة مع جزيء CO_2 .

لذا فمن المتوقع أن يكون تردد الاهتزاز الجوهري لـ NO_2^+ أعلى إلى ما من تردد CO_2 (***ca*** 13200سم$^{-1}$) . وهذه الاعتبارات متوافقة مع القيمة الملاحظة (1400سم$^{-1}$) بالنسبة لـ NO_2^+ . بالإضافة إلى أن درجة منع الاستقطاب (***ca*** 0.20 حسب رأي Chédin) تؤكد أن الخط يجب أن يرتفع من اهتزاز متماثل بشكل كامل وتام .

هذه البنية تم إثباتها في عام 1948 من قبل Jeffery ، Cox و Truter بواسطة فحص أشعة X لفوق كلورات النيترونيوم. وقد وجد أن المسافة N – O هي 1.1 A° (الشكل 10) . كذلك أعطي Ggrison و Eriks و Vries الشكل : 1.154 ± 0.01 A°

$$O \text{———} N^+ \overset{1.1\ \text{Å}}{\text{———}} O$$

الشكل (10) البنية والمسافات الرابطية في الكاتيون NO_2^+

الطيف الامتصاصي للأشعة تحت الحمراء :

كانت لوقت طويل الصعوبة الاختبارية الوحيدة بالنسبة للعمل بحمض النيتريك في نطاق الأشعة تحت الحمراء هي تآكل الخلايا بواسطة حمض النيتريك مما يعيق من فحص طيف الامتصاص تحت الحمراء لحمض النيتريك وبالتالي فإن النطاق الذي كان يدرس هو المنطقة بالقرب من تحت الحمراء .

لذا فقد قام كل من Badger و Bauer بفحص الطيف لنسبة 100% من بخار حمض النيتريك لوحده وفي محلول ثاني أوكسان في المنطقة القريبة من 1μ

من هنا فإن دراسة Dalmon و Freymann و Freymann كانت لطيف حمض النيتريك ومحاليله في ثاني أوكسان رباعي كلور الكربون والماء .

وباستخدام الزجاج وخلايا بولي إيثلين مع شرائح معدنية عاكسة لكلور الفضة، نجح Ingold وأتباعه في فحص طيف الأشعة تحت الحمراء لحمض النيتريك ، وبخار ديوتيرون حمض النيتريك ، بينما قام كل من Bethell و Sheppard بفحص الطيف تحت الحمراء لحمض النيتريك المدخن ، أما Fréjacques فقد فشل في الكشف عن خطوط وشرائط NO_2^+ في الطيف ، وهذا أدى إلى شك عن وجود أيون NO_2^+ في حمض النيتريك المركز . إلا أن Marcus و Fresco في دراستهم الموسعة عن طيف الأشعة تحت الحمراء لحمض النيتريك وجدوا أن امتصاصية الأيون NO_2^+ تكون منخفضة جداً .

ويمكن ملاحظة شرائط وخطوط NO_2^+ فقط عندما تستخدم طبقة غليظة من حمض النيتريك (18.4 μ) . وتردد NO_2^+ يكون : 2360 و 3745سم$^{-1}$. (إن التردد رامان 1400سم$^{-1}$ لا يمكن أن يتواجد في طيف تحت الحمراء وذلك لأنه ينتج بواسطة الاهتزاز التماثلي الكامل لـ NO_2^+) .

تتعزز كثافة الخط 2360سم$^{-1}$ بواسطة إضافة فلورو بورات النيترونيوم ، حمض الكبريت , خامس أكسيد الفوسفور أو كميات صغيرة من بلا ماء حمض الخل . ويُنتج بواسطة إضافة نترات الصوديوم ، فوسفات ثاني هيدروجين البوتاسيوم ، الماء , أو كميات أكبر من بلا ماء حمض الخل .

ومؤخراً قام Hofman و Stefaniak و T.urbanski بفحص طيف حمض النيتريك لوحده وفي محاليل في حمض الكبريت . وفيما يلي التردد الذي حصلوا عليه بالنسبة لحمض النيتريك بنسبة تركيز 98.2 – 99.5% :

1665سم$^{-1}$ خط متوسط ، اهتزازات مطوّلة assymemetric لمجموعة NO_2 .

1368سم$^{-1}$ خط قوي جداً لأيون النترات NO_3^- .

1297سم$^{-1}$ خط قوي ، اهتزازات مطولة متماثلة لمجموعة NO_2 .

948سم$^{-1}$ خط ضعيف ، اهتزازات ملتوية لمجموعة NO_2 .

774سم$^{-1}$ خط ضعيف تشوه بواسطة الاهتزازات out-of-plane .

يعطي حمض النيتريك المخفف (6 %) خطوطاً عند 3400 و 1642سم$^{-1}$ والتي يجب تحديدها بالنسبة للاهتزازات المطولة والاهتزازات المشوهة لمجموعة OH في الماء . هناك خطين آخرين 1385 و 770سم$^{-1}$ ولهما نفس المنشأ والأصل كما في الحمض المركز .

مقاييس ضغط البخار :

إن الضغط البخاري المنخفض لـ HNO_3 في مزيج مع حمض الكبريت هو دليل على وجود حمض النيتريك كمركب في مزيج كهذا وليس في الحالة الحرة.

قاس Gelfman الضغوط البخارية لمجموعة من المزائج من $H_2SO_4 + HNO_3$ و SO_3 ووضع بعض الخلاصات والنتائج من القيم التي حصل عليها . وقد أكد أن الحد الأدنى للضغط البخاري يتفق مع نسبة الوزن $HNO_3 : SO_3 = 2.5$. يرتفع ضغط البخار كلما زادت هذه النسبة ويكون الارتفاع في البداية بطيئاً وبعد ذلك يصبح أسرع أكثر وخاصة عندما تصل النسبة إلى $HNO_3 : SO_3 = 6.5$. وبالاقتراب من الحد الأدنى فإن البخار يتألف بشكل رئيسي من HNO_3 . وبالاقتراب من الحد الأعظمي فإنه يتألف بشكل أساسي من SO_3 . اقترح Gelfman بالاعتماد على عمل Sapozhnikovوعمل Chédin حول طيف رامان لخلطات حمض النيتريك وحمض الكبريت ، بأن الحد الأدنى لضغط البخار يكون بسبب تشكل مركب مستقر $N_2O_5.4SO_3$ والمركب الأقل استقراراً $N_2O_5 . 3SO_3$ و $N_2O_5 \frac{1}{2} SO_3$. 5 .

هذه الفكرة انتقدها Spasokukotskii والذي أوضح ملاحظات Gelfman في ضوء معادلات التوازن التي قدمها Brand .

أشار Spasokukotskii أن المركبات غير المتفككة للنموذج $N_2O_5.nSO_3$ لا يمكن أن تتواجد في محلول في حمض الكبريت وذلك لأن حمض النيتريك وبلا ماء النيتريك يخضع لتفكك معطياً بذلك الأيون NO_2^+ . وعند نسبة الوزن البالغة HNO_3 : SO_3 = 2.5 تكون النسبة المولية 2 وهذا ما يتفق مع المعادلة

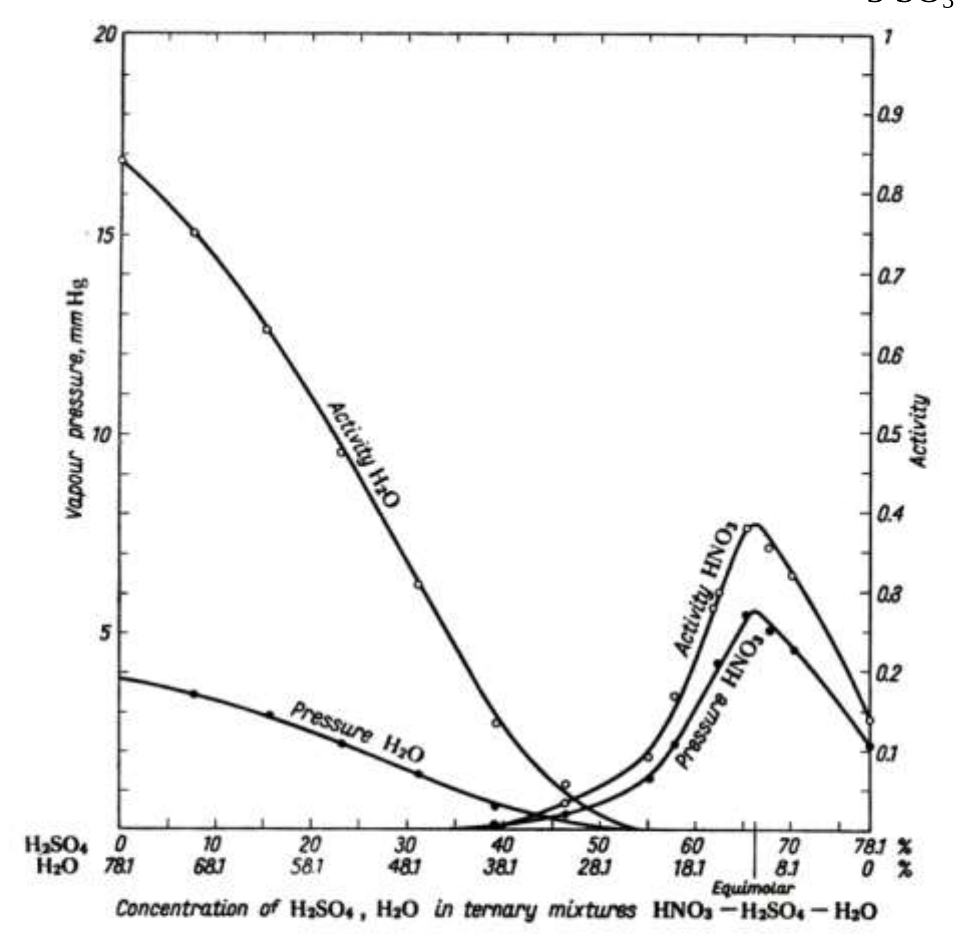
$$HNO_3 + 2SO_3 \rightleftharpoons NO_2^+ + HS_2O_7^- \qquad (38)$$

بالإضافة إلى ذلك ، فإنه يتوافق مع مركب Gelfman $N_2O_5.4SO_3$ وفي حالة وجود كميات أصغر من SO_3 فإن المعادلة تكون :

$HNO_3 + 2SO_3 \rightleftharpoons NO_2^+ + HS_2O_7^-$

$$2HNO_3 + 3SO_3 \rightleftharpoons 2NO_2^+ + S_2O_7^{2-} + H_2SO_4 \qquad (39)$$

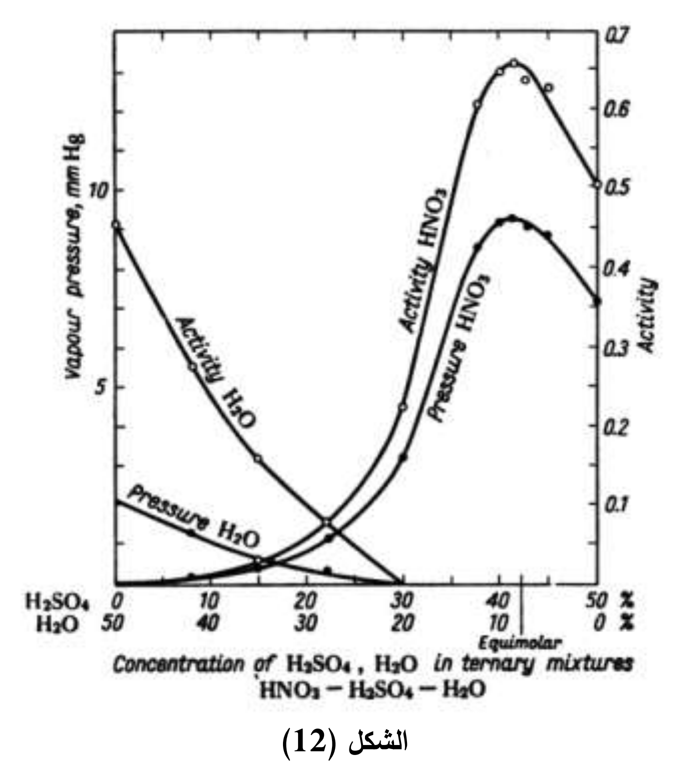
وهذا سوف يتوافق ثانية مع مركب آخر اقترحه Gelfman وهو : $N_2O_5 . 3 SO_3$



الشكل (11)

أعـاد Vandoni تجـارب Sapozhnikov حـول ضـغط البخـار لـ HNO_3 على خلطات $HNO_3 - H_2SO_4 - H_2O$ وذلك باستخدام تقنية محسنة ومطوّرة وبـرهن علـى النتـائج المبكـرة التـي تـم التوصـل إليهـا إلا أنـه قـدم بعـد التعـديلات للأشكال التي حصل عليها Sapozhnikov . وهكذا فقد استخدم حمض النيتريك الخـالي مـن أكاسيد النيتـروجين والتـي كانـت موجـودة فـي الحمـض الـذي اسـتخدمه Sapozhnikov .

أوضـح Vandoni أن امتصـاص أبخـرة حمـض النيتريـك بواسـطة البوتاسـيوم لـيس كـاملاً ، وهـذه هـي الطريقـة التـي طبقهـا Sapozhnikov ، إذ أنـه بـدلاً مـن استخدام قيم ضـغط بخـار HNO_3 ، استخدم Vandoni فعاليـة ونشـاط HNO_3 ، أي التناسـب H/Ho بـين الضـغط البخـاري لـ HNO_3 علـى سطح المحلـول (H) والضغط البخاري لـ HNO_3 النقي (Ho = 14.1 m Hg at 0°C) .



الشكل (12)

إن رسوم وجداول Vandoni البيانية لنشاط HNO_3 و H_2O وذلك عندما يكون محتوى HNO_3 حوالي 21.9 وحوالي 50% منها موضحة في الأشكال 11 و 12 .

إن رسم Sapozhnikov البياني والمثلثي الشكل عدّله Vandoni وذلك بالاعتماد على بياناته التجريبية ، بحيث أصبح الرسم البياني عن فعالية HNO_3 (الشكل 13) . وهكذا بدلاً من حساب أيسوبار الضغط البخاري لـ HNO_3 ، أنشأ منحنيات ذات فعالية مساوية . إن ميزة مثل هذا الرسم البياني هي أنه على عكس الضغط البخاري ، تكون الفعالية منفصلة ومستقلة عن درجة الحرارة .

قدم الفعالية كوظيفة Lewis في عام 1908 وأعطى وصفاً كاملاً مع Randall في عام 1923 . إن فعالية ai لمادة ما (i) يمكن تعريفها بأنها القيمة المطابقة لجزء ضئيل من المول من المادة (i) في الحالة المعطاة . وهذه القيمة تكون في توافق الجهد الديناميكي الحراري للخليط المثالي ويعطي القيمة الحقيقية لهذا الجهد ، أعطى كل من Lewis و Randall مثالاً عن حساب نشاط وفعالية المادة المذابة من ضغطها البخاري .

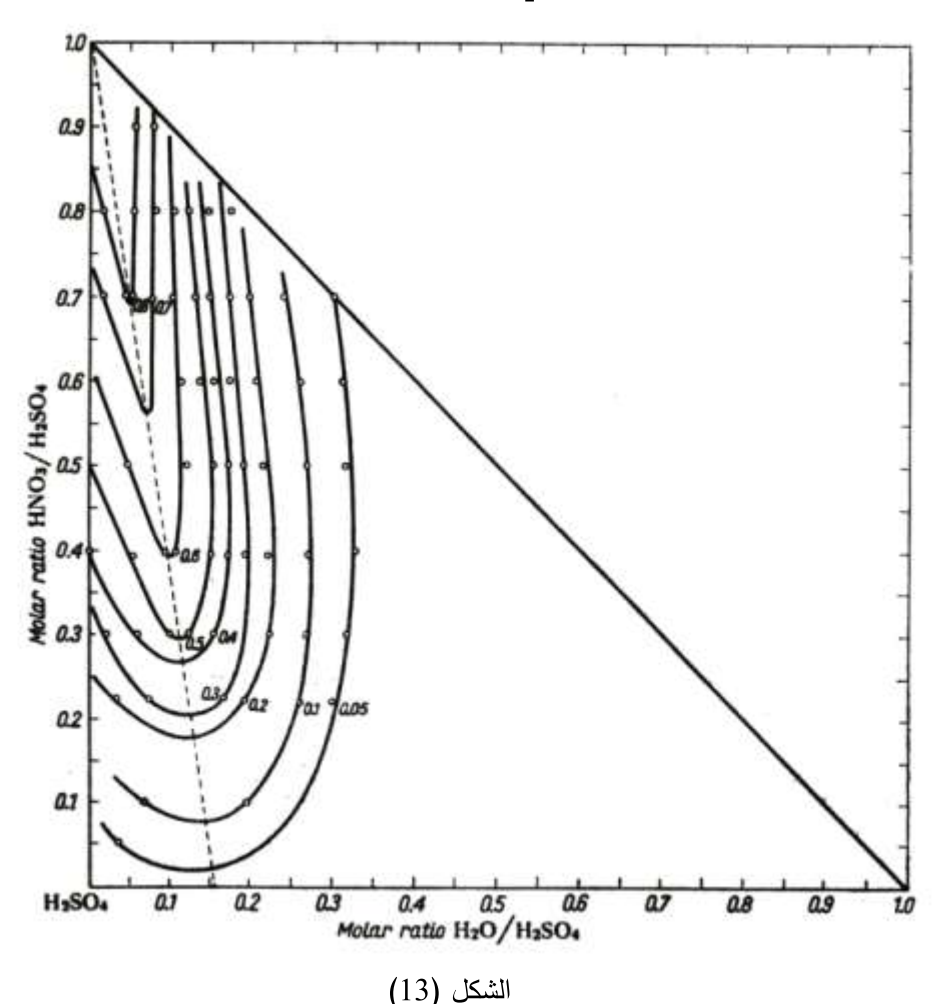
عندما يكون محلول ما في توازن مع بخار المادة المذابة X_2 ، ويمكن لنا أن نقيس الضغط البخاري لـ X_2 على معدلات من التراكيز ، وبمعرفة انفلات البخار عند كل ضغط يمكن لنا الحصول على نشاط وفعالية المادة المذابة في المحلول . وعندما نفترض بأن البخار هو غاز كامل ، فإن الفعالية a_2 في المحلول يمكن أن تعتبر نسبية بالنسبة لـ P_2 ، أي الضغط البخاري للمادة المذابة ، وبالتالي فعندما نمرّ ونجتاز من جزء المول N_2 إلى محلول مخفف لا نهائية ذو جزء مولي ضئيل N_2^X .

$$\frac{a_2}{P_2} = \frac{N_2^{\,X}}{P_2^{\,X}}$$

والآن حسب قانون هنري $\frac{N_2}{P_2}$ تقترب من قيمة ثابتة ، وعند التخفيف اللانهائي ، فإنه يشار إليها بـ $\frac{N_2^{\,X}}{P_2^{\,X}}$. إلا أنه بالتعريف حسب حالتنا القياسية $a_2^{\,X} = N_2^{\,X}$ فإن وعند أي تركيز :

$$a_2 = P_2 \frac{N_2^{\,X}}{P_2^{\,X}}$$

$$\frac{a_2}{N_2} = \frac{P_2}{N_2} \cdot \frac{P_2{}^X}{N_2{}^X}$$



الشكل (13)

المقاييس الكيميائية الحرارية :

بالاعتماد على المقاييس للحرارة المتولدة عند مزج حمض النيتريك وحمض الكبريت ، خلص Gelfman إلى نتيجة مفادها أن كلا الحمضين لا يعطيان أي مركبات جزيئية مستقرة وعلى أساس المقاييس المشابهة لحرارة محلول من SO_3 في حمض النيتريك فقد وجد أن المركبات HNO_3 و SO_3 هي أكثر استقرارية . وحسب رأي Gelfman فإن المركب $HNO_3 . 2SO_3$ يمكن الحصول عليه

بحالـــة بلوريـــة . كـــذلك يعتقـــد Gelfman أن المركبـــات $HNO_3 . 18SO_3$ و $3HNO_3 . 18SO_3$ لا توجد في الواقع .

مقاييس الكثافة :

قاس Klimova ، Zaslavskil وأتباعهما كثافة خلطات النيتريك اللامائي وحمض الكبريت . وقد حصلوا على انحدار مميز في منحني الكثافة للخلطات عند نسب مولية $HNO_3:H_2SO_4 = 1.2$ و 1:1 . وبالتالي فقد استنتجوا أنه في محلول حاوي على 24 ٪ وزناً من HNO_3 فإن الكاتيون $H_3NO_3^{2+}$ يكون موجوداً مع انخفاض في تركيز H_2SO_4 ، وهذا يتحول إلى الكاتيون $H_2NO_3^+$ (39٪ وزناً من HNO_3) . بالإضافة إلى ذلك ، فإن تفسير منحنيات الكثافة للحموض والمزائج المائية ، أدى بهم إلى خلاصة مفادها أنه عند إضافة الماء تدريجياً فإنه تحدث حلمهة لأيونات Hantzsch .

$$H_3NO_3^{2+} + H_2O \rightleftharpoons H_2NO_3^{+} + H_3O^{+} \quad (40)$$

$$H_2NO_3^{+} + H_2O \rightleftharpoons HNO_3 + H_3O^{+} \quad (41)$$

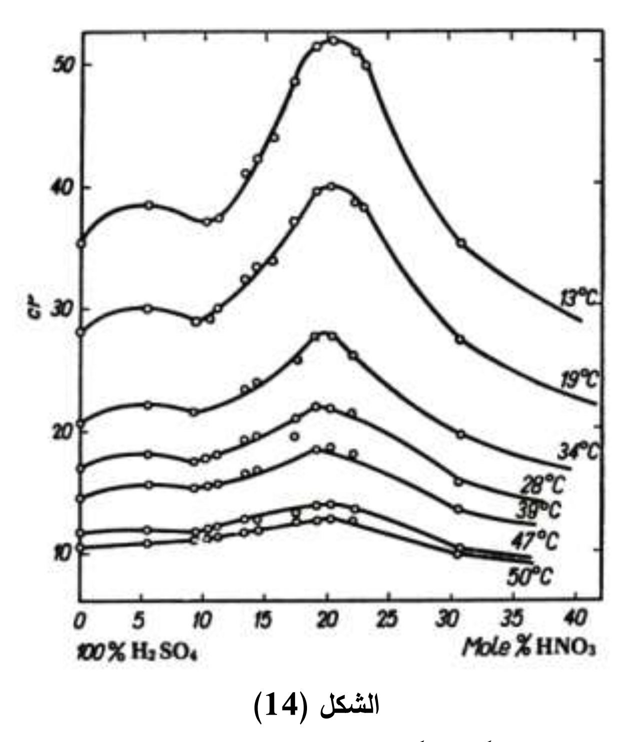
وبما أن الأيون $H_2NO_3^+$ هو عامل النيترة الرئيسي حسب رأي Hantzsch ، فإن هذه التفاعلات يمكن أن تتصدى لحقيقة تقول بأن المركبات العضوية تتم نيترتها بشكل أفضل بخلطات النيتريك والكبريت مع محتوى من الماء يصل إلى 10٪ .

مقاييس اللزوجة :

كانت مقاييس لزوجة خلطات حمض النيتريك – حمض الكبريت – الماء موضوعاً للبحث والدراسة من قبل العديد من العلماء . وقد لاحظ كل من Zaslavskii و Klimova و Guskova حداً أعظمياً يتوافق مع اجتماع للأيونات : $(H_3NO_3)^{2+}$ (HSO_4)

مع الزيادة في محتوى الماء فإن الحد الأعظمي للمنحني ينتقل باتجاه التراكيز المنخفضة لـHNO_3 ويختفي عندما يصل التخفيف إلى درجة موافقة لـ1مول من الماء لكل مول واحد من المركب المذكور أعلاه .

ومؤخراً قام Swinaski و Dembnski و Piotrowski Swinaski بفحص لزوجة محاليل المكونات الثلاثة $HNO_3 - H_2SO_4 - H_2O$ والجدول البياني في الشكل 14 يظهر هذه الفحوص والدراسات ، وذلك من حيث التغييرات في اللزوجة الذي حصلوا عليه ومنحني الموصلية الكهربائية .



الشكل (14)

يظهر المنحني حد أعظمياً مميزاً عند 20٪ مول من HNO_3 وشرح العلماء هذا بواسطة بيان وإيضاح تشكل الأيون المميأ NO_2^+ .

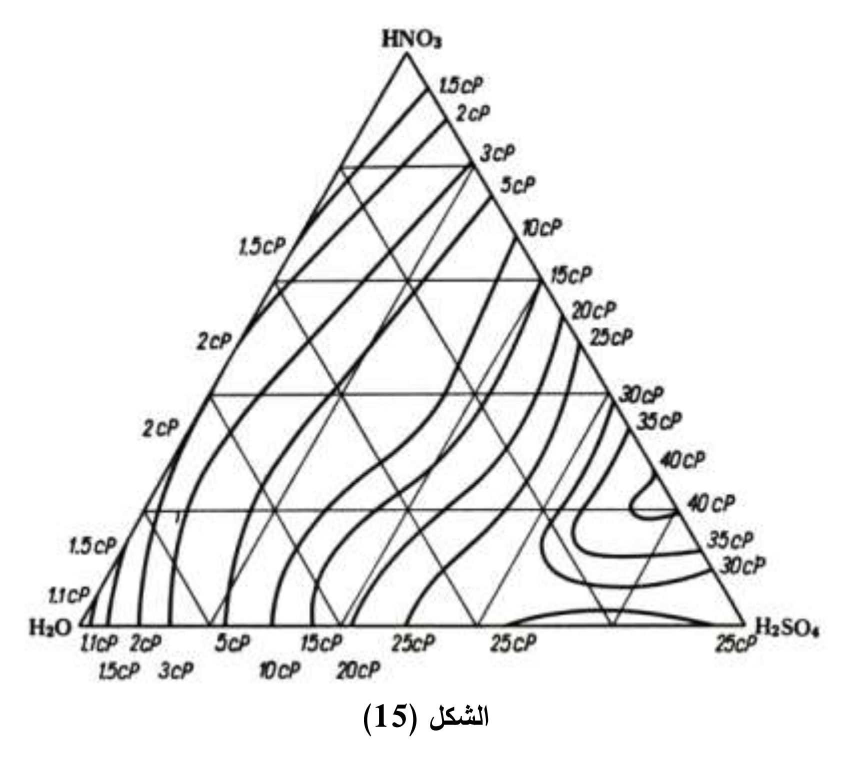
$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \longrightarrow H_3NO_3^{2+} + 2H_2SO_4^- \quad (31)$$

إن الزيادة في تركيز HNO_3 يؤدي إلى انخفاض في اللزوجة ، وربما يكون ذلك بسبب التفكك والانحلال :

$$H_3NO_3^{2+} \longrightarrow NO_2^+ + H_2O^+ \quad (16)$$

كذلك قام Krejci Novotny وRuzicka بفحص لزوجة خلطات من حموض النيتريك والكبريت مع الماء حسب الأهمية العلمية من وجهة نظرهم .

لذلك قام كل من Hackel 1961 ، T.Urbanski ، Kutkiewicz وsterninski بفحص لزوجة هذه المزائج وأوضحوا نتائج المنحنيات للجدول البياني المثلثي الشكل (الشكل 15) . ويمكن الاستنتاج أن اللزوجة العظمى توجد في المحلول الحاوي على 20 – 25٪ مول من حمض الكبريت أي المركب . $(HNO_3)_3 . H_2SO_4$.



الشكل (15)

4 . تطبيق الدراسات الحركية لإيضاح بنية المزائج المنيترة :

إن أولى المحاولات لدراسة علم حركية النيترة (علم الحركة : هو دراسة أثر القوة في حركة الأجسام) كانت من قبل L.Meyer وأتباعه . وقد ظهر لأول مرة رأياً عن أن تفاعل النيترة قابل للعكس وبأن نسبته تنخفض مع مرور الزمن

لاحظ Martinsen في عام 1905 أن نسبة النيترة لنيتروبنزين مع مزيج من حمض النيتريك والكبريت تعتمد على تركيز حمض الكبريت ، أي أنها تزداد بزيادة التركيز إلى ما فوق 88.7٪ من H_2SO_4 ، والذي بعدها أي زيادة في تركيز حمض الكبريت تؤدي إلى معدل ونسبة منخفضة من النيترة .

في عام 1924 أوضح كل من Klemence و Scholler أن ميتا هكسان−2−6− حمض ثاني سلفونيك تتم نيترته ببلا ماء النيتريك في حمض الكبريت مرتين وبسرعة ، وذلك عندما تتم نيترته بحمض النيتريك في حمض الكبريت ويبقى التركيز الجزيئي الغرامي نفسه . وتم إيضاح هذه الفكرة حسب التالية حيث أشير لعامل النيترة بـ x .

$$\begin{array}{c} \frac{1}{2}N_2O_5 \\ \updownarrow \\ RH + X = RNO_2 + H_2O \\ \updownarrow \\ HNO_3 \end{array} \qquad (42)$$

ومن الواضح أن هذا المنهج يتوافق مع المعادلة (5) ، حيث يكون تركيز الأيونات NO_2^+ من N_2O_5 بمرتين أكثر من الأيونات NO_2^+ من HNO_3 (انظر المعادلة 19) .

وقد اعتمد كل من J.A. Hetherington و Masson في آرائهما على الدراسات الخاصة بحركية نيترة البنزين وأكدا أن تفاعل نيترو البنزين المنترج بمزيج من HNO_3 ، H_2SO_4 و H_2O سوف يتوقف بل أن تستعمل كامل حمض النيتريك ، وذلك إن كانت كمية حمض الكبريت في المزيج غير كافية لتشكيل هيدرات $H_2SO_4.H_2O$ مع الماء الموجود أصلاً في المزيج ، والذي يتشكل أثناء التفاعل .

وعلى هذا الأساس اقترحا معادلة التوازن التالية من أجل مزيج النيترة :

$$H_2SO_4 + H_3O^+ + NO_3^- \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^- + HNO_3$$

(43)

وكلما انتقل التوازن إلى جهة اليمين كلما ارتفع معدلاً نسبة التفاعل .

وبالنسبة لـHetheington و Masson فإن حمض النيتريك غير المتفكك يعتبر عامل نيترة وفي تفاعله المتبادل مع نيترو بنزين يتشكل مركب معقد مع كاتيون $C_6H_5NO_2H^+$ والذي يتفاعل بشكل لاحق مع HNO_3 ليعطي ثاني نيترو البنزين . في كل تجاربه واختباراته حول نيترة حمض نفتالين سلفونيك ، وجد Lantz أن معدل ونسبة النيترة مع حمض النيتريك ومزيج حمض الكبريت كانت الأعلى ، وذلك عندما استخدم التركيز 90٪ من H_2SO_4 .

وانطلاقاً من هذه التجارب والاختبارات ، وبالاعتماد علىنظرية القواعد وكذلك نظرية Hantzsch ، فقد خلص Lantz إلى نتيجة مفادها أن حمض الكبريت المميأ $H_2SO_4.H_2O$ في المزيج المنترج يعمل كأساس تجاه حمض الكبريت اللامائي ، وبهذا يتكون توازن حمض – قاعدة :

$$H_2SO_4 + nH_2SO_4H_2O \rightleftharpoons HSO_4^- + H_2SO_4H_3O^+ \qquad (44)$$

تترسب الأيونات HSO_4^- المشكلة في التفاعل :

$$2H_2SO_4 + HNO_3 \rightleftharpoons 2H_2SO_4^- + H_3NO_3^{2+} \qquad (31)$$

إن إزاحة توازن التفاعل (31) إلى اليسار ، والذي يؤدي إلى انخفاض في تركيز كاتيونات$H_3NO_3^{2+}$ وزيادة في تركيز HNO_3 .

هاتين المادتين ، الكاتيون والحمض المنحل لهما ميزات نيترة . وفي حالة التركيز العالي للماء ، فإنه قد يحدث التفاعل التالي :

$$HNO_3 + H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + H_3O^+ \qquad (35)$$

وبعدها سوف يتوف فعل النيترة لحمض النيتريك .

لفت Lantz النظر إلى حقيقة تقول بأن توازن التفاعل (44) و (31) يتأثران بشكل كبير بطبيعة المادة ، والتي تم نيترتها . كذلك يعتمد معدل ونسبة النيترة على بنية وتركيب المادة المنيترة . فكلما حوت على مجموعات قاعدية كلما كانت الميزة أشد وأقوى .

اختار كذلك Westheime و Kh∂rasch حركية التفاعل لتكون طريقة من أجل دراسة التركيب الفعلي للخلطات النيترة . وقد وجدا أن نسبة ومعدل النيترة يعتمد أساساً على حموضة الوسط وليس على ميزاته وخواصه المزيلة للتميؤ . لذلك تكون نسبة ومعدل التفاعل أعلى عندما تستخدم 90٪ من حمض الكبريت كمذيب لحمض النيتريك ، بينما يبقى التفاعل غير متأثر عندما تضاف مادة ذات ميزات نازعة الماء مثل بلا ماء الفوسفور إلى المزيج .

عندما تستخدم نسبة 90٪ من حمض الكبريت كمذيب فإنه الزيادة في تركيز HNO_3 في مزيج النيترة تؤدي إلى انخفاض لنسبة ومعدل النيترة ، وذلك لأن حموضة المزيج تقل وتنخفض . وفي حالة استخدام الكثير من حمض الكبريت المركز فإن الزيادة في تركيز HNO_3 تؤدي إلى نسبة نيترة أعلى . ويمكن شرح هذا في ضوء الحقيقة التي تقول أن الانخفاض في الحموضة يؤدي بالمزيج إلى حالة موافقة للنسبة (المعدل) العالية من النيترة .

كما أن إضافة $KHSO_4$ (الذي يتصرف كقاعدة اتجاه حمض الكبريت) إلى مزيج النيترة قد يكون له تأثير مختلف ، وذلك حسب تركيز حمض الكبريت . وإذا أضيف $KHSO_4$ إلى المزيج بنسبة 90٪ من حمض الكبريت فإن معدل ونسبة النيترة تنخفض .

وعلى النقيض ، فإنه إذا أضيف $KHSO_4$ إلى مزيج أكثر تركيزاً فإنه تحدث زيادة في نسبة ومعدل التفاعل .

إن التوازن في التركيب $HNO_3 - H_2SO_4$ يمكن إيضاحه حسب المعادلتين (7 و 14) ، وذلك حسب رأي Wetheimer و Kharasch .

$$NO_2.OH + H_2SO_4 \longrightarrow NO(OH)_2^+ + HSO_4^-$$

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \longrightarrow NO_2^+ + H_3O^+$$

(7)

(14)

استخدم Westheiner و Kharasch طريقة الكاشف Hammett من أجل قياس حموضة خلطات النيترة . وقد استخدم انثراكوينون كواحد من الكواشف فهو يحوّل المزيج الحاوي على حمض الكبريت بتركيز 89.7٪ من H_2SO_4 أو مزيجاً أكثر احمرارا وذلك حسب التفاعل التالي :

$$C_{14}H_8O_2 + H_2SO_4 \longrightarrow C_{14}H_8O(OH)^+ + HSO_4^- \qquad (45)$$

كما كان ثلاثي نيتروثلاثي فينيل كاربينول (ثلاثي تانول Tritanol) كاشفاً آخر يحوّل الأيونات إلى أيونات ملونة في تفاعله مع 90٪ من حمض الكبريت (التركيز الذي يحدث عند معدل التفاعل الأعلى) . ويتفاعل حسب المعادلة (46) بطريقة مماثلة للمعادلة 14 .

$$(NO_2.C_6H_4)_3C.OH + 2H_2SO_4 \longrightarrow (NO_2.C_6H_4)_3C^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^- \qquad (46)$$

وعند مقارنة التغيير في كثافة اللون لكلا الكاشفين عند تراكيز لحمض الكبريت والتي تتراوح من 80 إلى 90٪ H_2SO_4 مع وجود تنوع في ثابت معدل التفاعل في تفاعل نيترة نيترو البنزين من أجل نيترة المزائج الحاوية على نسبة 80 –90٪ من حمض الكبريت ، فقد وجد Kharasch’westheimer وجود تشابه في شكل

المنحنيات المماثلة . وعند فحص حركة النيترة لـ2 ، 4− ثاني تولوين إلى ثلاثي نيتروتولوين ، وجد Bennett وأتباعه أنه هناك تركيز معين لحمض الكبريت والذي يكون عنده ثابت معدل تفاعل النيترة الأعلى . كان هذا التركيز 90 ٪ . وقد شرحوا هذه الملاحظة انطلاقاً من حقيقة تول أنه عند هذا التركيز يكون تركيز أيونات NO_2^+ المتشكلة الأعلى .

يظهر الشكل (16) العلاقة بين ثابت معدل تفاعل النيترة وتراكيز حمض الكبريت لعدة مواد ، وعند درجات حرارة منخفضة ، وذلك حسب البيانات والمعلومات من قبل العديد من المؤلفين . إن أشكال المنحنيات تكون نفسها بالنسبة لجميع المقاييس .

إن ما شرحه Bennett عن وجود حد أدنى في معدل ونسبة النيترة عند تركيز حمض الكبريت المذكور أعلاه هو كالتالي : بما أنه في عملية النيترة بأيون النيترونيوم ينفصل بروتون من المادة المنيترة (التفاعل 22) لذا فإن وجود مستقبلات البروتون في مزيج النيترة يجب أن تفضل "تقبل" تفاعل النيترة . إن مثل هذه الدور تقوم به على سبيل المثال للأيونات HSO_4^- ، حمض الكبريت الذي يكون نادراً على تشكيل كاتيون $H_3SO_4^+$ مع البروتون والأيونات HSO_7^- والتي تتواجد في خلطات حاوية على الأوليوم .

وهكذا يتبين لنا أن معدل ونسبة النيترة يعتمد على عاملين : الاتصال بأيون النيترونيوم والإبعاد "الإزالة" البروتون وبكلمات أخرى "الارتباط" .

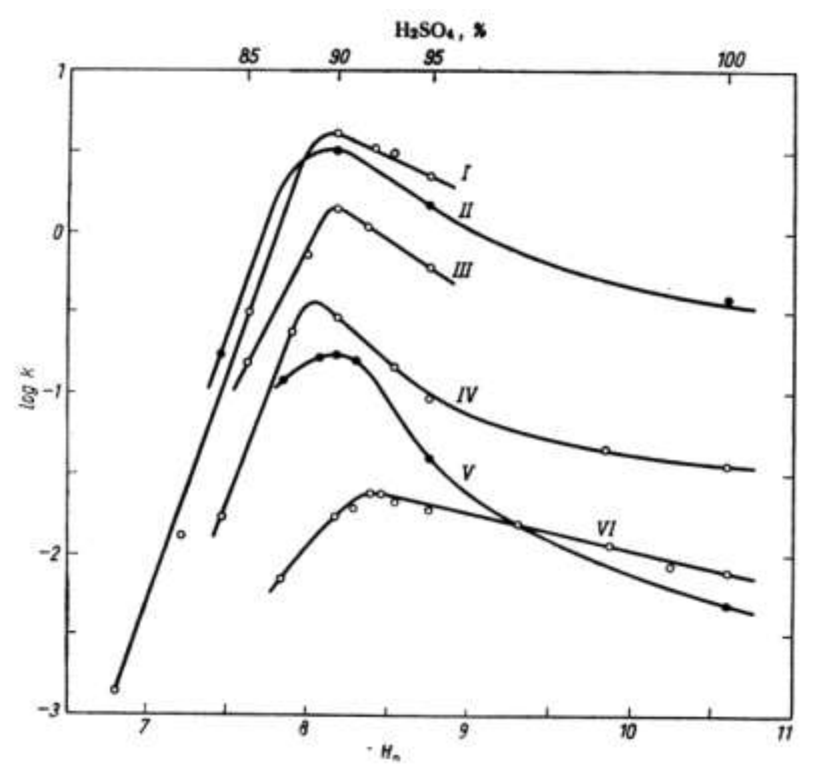
إن الزيادة في تركيز الماء في مزيج النيترة يعطي زيادة في تركيز الأيون HSO_4^- ، وبهذا تتضرر عملية إبعاد البروتون عن المركب المنترج وفي نفس الوقت تخفض وتقلل من تركيز أيون النيترونيوم .

إن التغيرات في معدل النيترة مع تغير محتوى الماء للمزيج المنترَج سوف يكون ناتجاً لكامل مجموع التأثيرين

ولكن البحوث والدراسات عن نيترة ديوتيرون البنزين ، زادت الشكل حول تأثير سرعة انفصال البروتون على معدل تفاعل النيترة .

وباستخدام حمض ديوتيرون النيتريك ، أكد Ingold ، Raisin و Wilson أنه لا يَحدث أي استبدال لذرّات الهيدروجين بذرات ديوتيروم .

{ في هذا المجال ، يختلف مفعول وتأثير حمض ديوتيرو النيتريك من تأثير حمض ديوتيروسلفونيك مؤدياً بذلك إلى تشكل مركبات البنزين deuteated حتى يتم التوصل إلى هكساديوتيرو البنزين المستبدلة } .



الشكل (16)

يظهر الشكل (16) : تنوع في معدل ونسبة معدل النيترة ، مقابل تركيز في مزيج النيترة .

(I) : نيترة نيترو البنزين عند الدرجة 225° Karasch , Westheiwner .

(II) : نيترة النيترو بنزين عند الدرجة 225° Martinsen .

(III) : نيترة ثاني نيترو ميستيلين عند الدرجة 225° Kaash , Westheiwer .

(IV) : نيترة أنثراكوينون عند 225° Oda , Laner .

(V) : نيترة ثاني نيتروتولوين عند الدرجة 290° Bennett] .

H_o هي الوظيفة الحمضية بالنسبة لـHammett وتصرّف بالمعادلة :

$$H_o = \log\ (\ )\frac{aH + F_B}{F_{BH^+}}$$

وانطلاقاً من هذه النتائج والتجارب اللاحقة Ingold وأتباعه حول تأثير المذيبات على معدل النيترة ، فقد توصل Ingold إلى نتيجة هامة مفادها أن انفصال البروتون في عملية النيترة للمركبات العطرية لا يؤثر على حركية التفاعل هذه الخلاصة تختلف عن النتائج التي توصل إليها Bennett وأتباعه .

ومؤخراً حاول Melander توضيح تأثير ضياع البروتون على معدل تفاعل النيترة بواسطة استخدام عدد من المركبات العطرية : البنزين ، تولوين ، برومو البنزين ، ونفتالين والذي تستبدل فيه ذرة هيدروجين بـtritium .

ومن المعروف انه لا يوجد قاعدة عامة للتطبيق على مسألة التباين والاختلاف في معدلات ونسب التفاعلات التي تشتمل على مركبات تمتلك الهيدروجين أو نظائره الثقيلة H^2 (ديوتيروم) و H^3 (tritium) في جزيئاتها . في بعض الحالات تتفاعل النظائر الثقيلة ببطء أكثر ، وفي حالات أخرى بسرعة أكبر .

يشير Melander إلى أنه ما لم يتصل الهيدروجين بشكل ثابت ومحكم بواسطة الرابطة المشتركة وما لم يستطع تغيير مكانه (كما في tautonerism) فإن النظائر الثقيلة تتفاعل بشكل بطيء . كما أن تأثير الماء على معدل ونسبة تعديل الحمض المزيف مثل نيترو إيثان يمكن إيراده كمثال ، وذلك كما لاحظه Jones—Wynne .

وبالنسبة له فإن معدل التفاعل الذي يتضمن خسارة الديوتيروم كان أدنى بنسبة عشرة أضعاف عما كان عليه عندما تم فقدان البروتون .

وجد Melander في تجاربه على سلفنة المركبات العضوية التالية : monotriteo و tritero bezene و tritero bromobenzon 4 أن استبدال tritum بمجموعة سلفو (Sulpho) يستمر ببطء أكثر من استبدال البروتيوم protium (الهيدروجين H) .

ولكن عند نيترة المركبات التالية والتي لها ذرة واحدة من الهيدروجين H والمستبدلة بـ tirtium : tirtero benzene ، triterotoluene 2 triterotolune، 4 – triterobromobenzene 2 و triteronaphthalene α، وجد Melander أن نسبة نيترة هذه المركبات لم تختلف عن نسبة ومعدل نيترة الهيدروكربونات والتي لم تحتوي على نظائر هيدروجينية أثقل .

قام Melander بنيترة النفتالين إلى α ثناني نيترو نفتالين والمركبات الأخرى مشتقات الثنائي نيترو ، وعندما يتم نيترة المركبات العطرية العادية (والتي لا تحتوي على نظائر هيدروجين أثقل) بمزيج نيترة يحوي على الماء وكمية من أكسيد الـ tritum كان Melander يبحث فيما إذا كان هناك التبادل لـhydrogen-tritium ووجد أنه ضمن هذه الشروط والظروف ، إما أن التبادل لا يحدث على الإطلاق أو أنه ليس بذي أهمية . هذه الملاحظات أكدت وأثبتت آراء Ingold حول نيترة البنزين بحمض deuteronitric .

وبالنسبة لـMelander ، فإن الحقائق الاختبارية تظهر أن تفاعل النيترة عبارة عن آلية ذات مرحلتين . ففي المرحلة الأولى سوف يتشكل المركب الوسيط وفقط في المرحلة الثانية يحدث تجزئة (انفصال للبروتون . كذلك تم إجراء العديد من الاختبارات المشابهة mono deuterobenzene بينما وجد كل من W.M.lauer و Noland أن محتوى deuterium في نواتج منتجات النيترة (نيترو وثنائي نيترو البنزين) كان نسبياً مقارنة مع محتواه في المركب الأصلي . وبهذا تم التحقق من ملاحظات Melander حول الـ tritium .

H
NO_2

وقد رأى كل من Bonner ، Bowye و G.williams أن نسبة ومعدل النيترة لنيترو البنزين بحمض النيتريك في 97.4 و 86.7٪ من حمض الكبريت كانت نفس نسبة نيترة بنتا ديوتيرونيترو البنزين بنفس المزيج . وهكذا فإن النتائج التي حصل عليها كل من W.Mlaver و Noland و Bonner وأتباعه قد أكدت ملاحظات Melander المبكرة حول أن تمز الرابط C-H هو العامل المحدد لنسبة أو معدل النيترة للمركبات العطرية . كل هذه البحوث أكدت أن عملية النيترة هو تفاعل استبدال ذي مرحلتين ، حيث تتألف المرحلة الأولى من اتصال لأيون النيترونيوم (وذلك حسب المعادلات 22 و 23) أو حسب رأي Melander (وذلك كما ورد أعلاه) .

درس كل من Bunton ، Halevi و Lewellyn تبادل ذرة الأكسجين بين حمض النيتريك والماء وذلك باستخدام الأكسجين الثقيل ^{18}O كعنصر. وقد وجدوا أنه كلما كانت نسبة التبادل أعلى كلما كان تركيز حمض النيتريك أعلى . يستمر التفاعل عند التراكيز المنخففضة لـHNO_3 بوجود حمض النيتروز . وعند تراكيز HNO_3 العالية ، كان وجود حمض النيتروز أمراً لا يمكن الاستغناء عنه من أجل التبادل . وعند مقارنة نسبة ومعدل هذا التفاعل بمعدل نيترة المركبات العطرية بحمض النيتريك وبتراكيز متعددة ومتنوعة ، توصل كل من Bunton و Halevi إلى خلاصة مفادها أن التبادل الأكسجيني بين حمض النيتريك والماء يستمر أسرع من تفاعل النيترة .

كانت القيم نفسها لنسب ومعدلات كلا التفاعلين ، والخاصة بالتراكيز العالية لـHNO_3 وللمركبات المنيترة بسهولة .

وقام كل من Bunton و Halevi بفحص التفاعلات التالية (حيث O* تشير إلى الأكسجين الثقيل .

$$HNO_3 + HNO_3 \rightleftharpoons H_2NO_3^+ + NO_3^-$$

$$H_2NO_3^+ \rightleftharpoons NO_2^+ + H_2O$$

$$NO_2^+ + RH \rightarrow RNO_2 + H^+$$

(a)

(b)

(c) نيترة

(d) تبادل أكسجين

$$H_2NO_3^{*+} \rightleftharpoons H^+ + HNO_3^* \quad (e)$$

وقد أوضحوا أن كل من النيترة والتبادل الأكسجيني يشتمل على تشكل (b) وتخريب لـ (c,d) لأيون النيترونيوم . كما أن التفاعلين c و d يكون تنافسيهما مع تفضيل للتفاعل (d) . يتشكل الأيون nitracidium في التفاعل (d) كذلك درس Titov في عام 1948 مشكلة وجود حد أعظمي في نسبة ومعدل النيترة عند تراكيز معينة لحمض الكبريت . وقد افترض مثلها قبل Masson و Hetheington أنه قد تتشكل الكاتيونات في عملية النيترة بواسطة وصل "تريب" البروتونات لمركبات النيترو فمثلاً :

$$C_6H_5NO_2 + H^+ \longrightarrow C_6H_5NO_2H^+$$

يخضع الكاتيون $C_6H_5NO_2H^+$ لتفاعل تبادل (استبدال بصعوبة أكبر من مركب النيترو $C_6H_5NO_2$ نفسه ، وذلك لأن إضافة البروتون تعطي زيادة في الهبوط الحاد للسلوك Protoropic للمركب .

إن نسبة ومعدل نيترة نيترو البنزين إلى ثنائي نيترو البنزين يمكن إيضاحه حسب رأي Titove بالمعادلة التالية :

$$\frac{d[C_6H_4(NO_2)_2]}{dt} = Km[NO_2^+]\,K_k[NO_2^+][_6H_5NO_2H^+]$$

وكانت القيم الخاصة بالتراكيز العالية لـHNO_3 وللمركبات المنيترة بسهولة (هذه القيم) لنسب ومعدلات كلا التفاعلين نفسها .

وقد فحص Bunton و Halevi التفاعلات التالية (حيث تشير O^* إلى الأكسجين الثقيل) .

وأنه فقط العامل الأول في الجانب الأيمن من التفاعل هو الذي يؤثر على معدل النيترة لأن العامل الثاني يكون صغيراً جداً وذلك بسبب النسبة المنخفضة من نيترة أيون $C_6H_5NO_2H^+$.

والزيادة في تركيز حمض الكبريت تؤدي إلى زيادة في تركيز كاتيون $C_6H_5NO_2H^+$ وبالتالي فإن الانخفاض في تركيز $C_6H_5NO_2$ يؤدي إلى انخفاض في معدل ونسبة النيترة . ومن جهة أخرى ، فإن تركيز أيون NO_2^+ يزداد مع الزيادة في تركيز حمض الكبريت . ويعتقد Titov ، كما في شرح Bennett ، أن جمع كلا التأثيرين يؤدي إلى وجود حد أعظمي في نسبة ومعدل التفاعل عند تركيز معين من H_SO_4 .

درس كل من INGOLD و Hughes و Reed حركية نيترة المركبات العطرية بحمض النيتريك فقط ووجد أنه تفاعل من الدرجة الأولى . ويمكن التعبير عن درجته ومعدله ، V_N ، بواسطة المعادلة التقريبية :

$$V_N = K_1[ArH]$$

عند $[HNO_3]$ = ثابت

استنتج Ingold واتباعه من نتائج دراستهم أن معدل النيترة V_S بوجود حمض الكبريت يمكن التعبير عنه بالمعادلة :

$$V_S = K_2[ArH]\,[HNO_3]$$

وفي أثناء نيترة المركبات المتعددة وخاصة تلك الحاوية على العديد من مجموعات النيترو مثل : نيترة ثاني نيترو إلى مركبات ثلاثية النيترو أو مشتقات النيترو للنفتالين ، والتي تعتبر مركبات ذوابة في مزيج النيترة ، وتحدث عملية النيترة ضمن نظام (تركيبة) ذو حالتين : حمض – مركب عضوي ، وذلك لكون

الحالة الحمضية محلول مشبع للمركب العضوي . إن كان المركب سائلاً عند درجة حرارة النيترة ، فإن الحالة السائلة العضوية تكون محلول مشبع للحمض في المادة المنيترة .

وفي هذه الحالة ، فإن معدل ونسبة التفاعل يعتمد على تركيز المركب العضوي في الحمض ، وعلى تركيز الحمض في المركب العضوي ، وعلى النطاق البينيّ ، وعلى معدل الانتشار عند حدود الطور .

إن كان المركب المنترج مادة صلبة عند درجة حرارة التفاعل ، فإن معدل النيترة يعتمد على تركيز المركب في الحمض ، هذا في الدرجة الأولى ، وعلى النطاق البيني ، وعلى معدل الانتشار للحمض إلى داخل الحالة (الطور) الصلب . بالطبع ، فإن النطاق البيني يعتمد بالأساس على مزج لكلا الطورين (الحالتين) بالإضافة إلى أنه يجب الانتباه إلى ما أشار إليه Hetheington و Masson من أن تفاعل النيترة يستمر بمفرده في الطور "الحالة" الحمضية وخاصة عندما يتم نيترة المواد الصلبة . وبالتالي فإن المزج أثناء النيترة ، يؤثر على نتيجة النيترة ، حيث يزيد التحريك الشديد من معدل ونسبة النيترة . وهذا سوف ندرسه لاحقا .

يمكن ملاحظة التأثير المفضل للانتشار "التشتت" القوي على عملية النيترة في أثناء نيترة مواد قابلة للاستحلاب بسهولة .

فمثلاً Kobe و Doumani وجدا أن *P*-Cymene التجاري يمكن نيترته بسهولة أكبر من Cymene النقي ، ويمكن شرح هذه الحية ، بحيث أن الأول من هذين المركبين يستحلب بسهولة أكبر .

إن امتداد واتساع النطاق البيني بواسطة الاستحلاب ، يشرح ملاحظة Miyagawa حول أن معدل النيترة يمكن أن يزداد بشكل ملحوظ بواسطة تأثير وفعل الموجات فوق صوتية Ultrasonics على تركيبة التفاعل ، فمثلاً : نيترة الزايلين ***m*** إلى ثلاثي نيترو -***m*** الزيلين والذي يأخذ تقريباً 2 ساعة ، يأخذ فقط

30 دقيقة عندما يستخدم Ultrasonics وحتى الآن لا يوجد دليل عما إذا كانت الأمواج فوق السمعية تؤثر على مجموعة التوجيه وكيف يكون ذلك .

قام Bennett واتباعه بمحاولات كثيرة من أجل تحليل حركية نظام التفاعل ذي الطورين وبتفصيل أكبر . وقد وُجدا أن ذلك مستحيلاً بغياب بيانات مفصلة أكبر عند التراكيز في كلا الطورين . ووجد Benett لوحده أن في أثناء نيترة ثاني نيترو تولوين إلى ثلاثي نيتروتولوين يكون المعدل $H_2O:H_2SO_4$ في الطور العضوي أكبر منه في الطور الحمضي .

إن نسبة الحمض في الطور العضوي يكون فقط 5 – 10٪ . كذلك وجد أنه بالنسبة لأي تركيز لحمض النيتريك ، يكون معدل النيترة نسبياً بالنسبة للزيادة الجزيئية من حمض الكبريت ، وذلك فيما يتعلق بمحتوى الماء من مزيج النيترة.

إن الزيادة من حمض النيترة يكون عاملاً ذو أهمية كبير في عملية أسترة الكحولات (النيترة - ***O***) .

النيترة - ***O*** للسيلولوز مع مزيج من الحموض هو نموذج يطبق بشكل واسع وهو طريقة ، ونموذج عن تفاعل الأسترة في النظام المتغاير الطور .

ومن بين العوامل المؤثرة على معدل التفاعل هو نسبة ومعدل انتشار الحمض داخل النسيج . إن الطريقة التي قدمها Hackel و Urbański عن نيترة - ***O*** النشاء يظهر كم يؤثر تجانس النظام "التركيب" على درجة النيترة - ***O***

ومؤخراً ، اقترح كل من Pausacker و Scoggie أن تفاعل النيترة قد يكون قابلاً للعكس ، وافتراضهم هذا يعتمد على ملاحظتهم عند تسخين 2 ، 3 ثنائي نيترو أسيتا نيليد مع حمض الكبريت ، والذي يعطي بشكل رئيسي 2 ، 5 ثنائي نيترو أنيلين (بمردود 46 ٪) . و 3 ، 4 ثاني نيترو أنيلين (بمردود 23٪) وكمية صغيرة من 2 ، 3 ثاني نيترو أنيلين (5٪) . إلا أن دراسات موسعة أكثر قم بها أتباعهما أظهرت أن آلية وميكانيكية هذه التفاعلات تتكون من قلب وعكس لترتيب Bamberger . ومن المعروف أن إعادة ترتيب Bambeger في نترأمينات

العطرية يتألف من مجموعة النيترو متنقلاً من النيتروجين إلى الكربون . والمركبات التي درسها المؤلفون سوف تخضع لإعادة ترتيب مقلوبة "عكسية" وتتبع بإعادة ترتيب BaMberger :

وقد وجد نفس العلماء أن تسخين 2 ، 3 ثنائي نيترو فينول مع حمض الكبريت يؤدي إلى أيزومرة جزئية وإلى 2 ، 5 ثاني نيتروفينول .

بينما لا تخضع مركبات ثاني نيترو الأخرى أي تلك المستبدلة في المواقع 2،5 و3،4 لمثل هذا الترتيب . وهذه الحقيقة تعتبر دليلاً عن أنه فقط تلك المجموعة يمكن لها أن تهاجر والتي تواجه إعاقة تجسمية (وهي أثر التوزيع الفراغي للجزيئات في إعاقة التفاعل) وبمعنى آخر (مجموعة النيترو في موع أورثو إلى المجموعة المجاورة أو المجموعات) .

NHCOCH3 / NO2 / NO2 → N(NO2)COCH3 / NO2 → NHCOCH3, NO2, NO2 ; NHCOCH3, NO2

وليس هناك حتى الآن أي دليل عن قابلية العكس والقلب للنيترة c العطرية . وهكذا فقد قام T.ubanski و Ostrowski بالاحتفاظ بمحاليل من مشتقات النيترو المتعددة للتولوين في حمض الكبريت المركز عند الدرجة $90 - 95^{\circ}C$ لمدة 60 ساعة ، وقد تم فحص ودراسة ما يلي :

(I) *O* . نيتروتولوين . (II) *m* . نيتروتولوين . (III) *P* نيتروتولوين،

(IV) 2 ، 4 ، 6 ثلاثي نيتروتولوين و 2 ، 4 ، 5 ثلاثي نيتروتولين .
ولم يظهر أي تغيير ممكن قياسه لدرجات الغليان لـ (I) و (II) ولنقاط الانصهار لـ (III) و (V) . فقط في حالة m . نيتروتولوين و 2 ، 4 ، 5 ثلاثي نيترو تولوين , أعطى المحلول لوناً أزرقاً باهتاً مع ثاني فينيل أمين . ويمكن تقديم هذا بواسطة انشطاراً ضئيلاً لمجموعة النيترو m المتحركة ولا يمكن اعتباره دليلاً للتوازن في التراكيب التي تم فحصها .

حمض النيتريك وثاني أكسيد الكبريت :

درس كل من Varma و Kulkarni تأثير النيترة لحمض النيتريك المشبع بـ SO_2 يؤثر هذا المحلول بشكل أعنف من مزيج النيترة العادي لكل من حمض النيتريك وحمض الكبريت .

وهكذا ، فإن الفينول يخضع لتفاعل عنيف وكربنة بـ $HNO_3 + SO_2$. وحسب رأي هذين العالمين فإن الأنيلين ، وميثيل الأنيلين , وثاني ميثيل الأنيلين كذلك تتفاعل مع المزيج بشدة انفجارية معطيةً بذلك منتجات مكربنة ، وبسبب شدة وعنف التفاعل فإنه من الصعب أن يكون له أية إمكانية للاستخدام العملي للمزيج ، وعلى النقيض فإنه يبدو أنه في حالات متعددة (كنيترة الفينولات والأمينات العطرية مثلا) يكون وجود SO_2 في مزيج النيترة غير مرغوب فيه وحتى خطر جداً .

حمض النيتريك ومركبات الفلور :

لقد أشير إلى أن إضافة حمض الكبريت إلى حمض النيتريك ليس الطريقة الوحيدة لإنتاج وتقديم تقوية لميزات النيترة لحمض النيتريك . إن إضافة بعض

المـواد الأخـرى مثـل فلـور البـورون (R.T.Thomas) أو هيـدروفلور (Simon.) إلى حمض النيتريك تعطي تأثيراً مشابهاً ، وهذه الظاهرة يمكن شرحها وتفسيرها بواسطة تشكل أيون النيترونيوم وذلك حسب المعادلات 28 و 29 .

حمض النيتريك وحمض فوق كلور :

يمكن إنجاز النيترة بواسطة محاليل من حمض النيتريك مع حمض فوق كلور وصف Bonner و Frizel النيترة -*o* لكحول إيزوأميل بمحلول مكوّن من حمض النيتريك المدخن (أو N_2O_4) وحمض فوق كلور بنسبة 55 – 62% من $HCLO_4$

حمض النيتريك وحمض الخل أو البلا ماء حمض الخل :

يخلق ويشكل بلا ماء حمض الخل شروطاً وظروفاً مزيلة للماء ، لذا فإن مزيجاً من حمض النيتريك مع بلا ماء حمض الخل له ميزات نيترة قوية . بالإضافة إلى أنه في عملية الأسترة بحمض النيتريك ، فإن حمض الخل الموجود في المزيج أو المشكل في التفاعل لا يحلمه استير حمض النيتريك المشكل .

حمض النيتريك وحمض الخل :

حسب رأي A.Pictet و Ggenequand فإن حمض الخل يتحد مع حمض النيتريك (d = 1.52) ليعطي نوعاً من أورثو نتريك الممزوج وبلا ماء حمض الخل وما يسمى بحمض ثنائي أستيل أورثو نتريك (بدرجة غليان 127.7م°) .

$$HNO_3 + 2CH_3COOH \longrightarrow (CH_3COO)_2N^{+}(OH)_2\,OH^{-} \qquad (47)$$

يتشكل نفس المركب عند مزج كل من بلا ماء حمض الخل وحمض النيتريك (d = 1.4) إلا أنه لم يتم حتى الآن أي بحث ودراسة حول بنية وتركيب المركب

، وبوجه خاص لا يوجد أي دليل يحدد فيما إذا كان حمض ثاني أستيل أورثو نتريك مركباً كيماوياً حقيقياً أم هو فقط آزوتروبي azeotrope .

قد قام فقط كل من Miskidzhian و Trifonov وأتباعهما بفحص الميزات الكيميائية – الفيزيائية لمحاليل حمض النيتريك في حمض الخل مثل : درجة التجمد ، الكثافة , اللزوجة ، الانكسار ، التوتر السطحي ، التوصيل الكهربائي , حرارة المزج .

وقد توصل هؤلاء العلماء إلى خلاصة مفادها أن حمض النيتريك وحمض الخل تتحد معطيةً بذلك مركب إضافة $HNO_3.CH_3COOH$. إلا أن وجود مركب Pictet لم يتم برهنته والتحقق منه .

إن برهنة هذه النتائج والخلاصات كان في عام 1954 من قبل Titov الذي درس تآكل الفولاذ في محاليل من حمض النيتريك وحمض الخل ، وقد وجد أن المحلول الذي يمتلك التركيب التالي : $HNO_3.CH_3COOH$ كان أقل مادة أكالة ولقد أشار Shatenshtcin إلى حقيقة تقول أن حمض النيتريك في بلا ماء حمض الخل كان الأقل تفككاً أكثر مما هو عليه في الماء وبأنه يمكن شرح ذلك عن طريق معرفة ميزات وخواص التفاعلات التي يصحبها انتقال البروتونات لمكونات المحلول وبواسطة ثابت العازل المنخفض لحمض الخل .

ومؤخراً قام Minc و Keck بفحص طيف رامان لمحاليل حمض النيتريك في بلا ماء حمض الخل والمميأ ، وقد أوضحا أنه عند تركيز (2)مول من HNO_3 لكل لتر من CH_3COOH وبمعنى آخر من أجل المحلول الحاوي على 12.6% من HNO_3 في حمض الخل فإنه يمكن رؤية الخط 1304سم$^{-1}$ الذي ربما يتوافق مع أيون النيترونيوم NO_2^+ . وتزداد كثافة الخط مع تركيز حمض النيتريك . وبهذا يمكننا القول بأن حمض الخل يسهّل تشكل أيون النيترونيوم .

إن الهدف من عمل Usanovich المذكور أعلاه كان لتوضيح بنية وتركيب المزائج من حمض النيتريك مع حمض الخل أو حمض كلورو أستيك وذلك بواسطة المقاييس التوصيلية Conductometric .

وعند دراسة حركية تفاعل النيترة للفينول مع حمض النيتريك بوجود حمض الخل وجد كل من Briner و Bolle أن معدل النيترة مع هذا المحلول كان أعلى من النسبة مع حمض النيتريك من نفس التركيز .

وقد قام كل من Minc و Kecki و Osiecki بدراسة مقارنة لطيف رامان ذو التركيب :

$$HNO_3 — H_2SO_4 — H_2O$$

$$HNO_3 — HLO_4 — H_2O$$

$$HNO_3 — CH_3COOH — H_2O$$

وقادتهم هذه الدراسة إلى خلاصة مفادها أن الزيادة في حموضة الوسط لا تؤدي فقط إلى تفكك وانحلال حمض النيتريك بل تسبب كذلك ارتفاعاً في كفاية وفعالية كم رامان (الكم : أصغر مقدار من الطاقة يمكن أن يوجد مستقلاً) للخط 1300سم$^{-1}$ ويتوافق هذا الخط مع اهتزازات الجزيء HNO_3 غير المتفكك ، وهذا بدوره سوف يدل ويشير إلى أن مستوى القطبية للروابط بين ذرات النيتروجين والأكسجين للمجموعة NO_2 قد انخفض كنتيجة للتأثير الذي يفرضه الوسيط (الوسط) على جزيء $HONO_2$.

وهذا سوف يؤدي إلى زيادة في قطبية الرابطة بين مجموعات NO_2 و OH وبالتالي إضعاف لهذه الرابطة .

وقد أوضح العلماء أن جزيء HNO_3 غير المتفكك هو عامل النيترة في المحلول HNO_3 CH_3COOH- H_2O . كما أن قابلية التفاعل للجزيء تزداد كنتيجة للرابطة الضعيفة والمستقطبة $HO-NO_2$.

وفي عام 1950 وجد كل من Ingold و Hughes و Reed عند دراستهم لحركية النيترة مع حمض النيتريك بوجود حمض الخل أن التفاعل يجب أن يكون من درجة الصفر في حالة المركبات العطرية والتي يتم نيترتها بسهولة (البنزين ونظائره) ، ومعدله (نسبته) Va يمكن شرحها بواسطة المعادلة التقريبية التالية :

$$V_a = K_o \text{ at } [HNO_3] = \text{ثابت}$$

وبالنسبة لهم فإن أيون النيترونيوم هو عامل النيترة الأساسي بوجود حمض الخل .

حمض النيتريك وبلا ماء حمض الخل :

وجد Pictet و Khotinsky في عام 1907 في أثناء دراستهم الموسعة أن بلا ماء حمض الخل قد شكّل نترات الأستيل مع N_2O_5 .

$$(CH_3CO)_2O + N_2O_5 \longrightarrow 2CH_3OONO_2 \qquad (48)$$

أما Cohen و Wibaut فقد وجدا عند دراسة حركية التفاعل المتبادل لحمض النيتريك وبلا ماء حمض الخل وذلك بعد مزج كلتا المادتين ، بأن حمض النيتريك الحر كان موجوداً في المزيج خلال الدقائق 75 – 100 الأولى ، بعدها ينخفض تركيز HNO_3 كنتيجة للتفاعل :

$$HNO_3 + (CH_3CO)_2O \rightleftharpoons CH_3CONO_3 + CH_3COOH \qquad (49)$$

لا يتوقف التفاعل عند هذه المرحلة ولكنه يستمر بعد ذلك ، وذلك لأن تأثير النيترة لنترات الأستيل على بلا ماء حمض الخل يعطي نيترو بلا ماء حمض الخل وبالتالي فإن تركيز نترات الأستيل يقل وينخفض .

وبالنسبة لـ Cohen و Wibant ، فقد كان حمض النيتريك هو عامل النيترة في البداية وبعد ذلك أخذ نترات الأستيل مكانه .

وقد لاحظ Konovalov وأشار إلى حقيقة هامة في عام 1895 ، فقد أكد أن الهيدروكربونات العطرية ذات السلاسل الجانبية قد تم نيترتها بهذا المزيج وبشكل رئيسي في السلسلة الجانبية . وقد برهن كل من Shorygin و Sokolova هذه الملاحظة في عام 1930 .

إن حركية نيترة الهيدروكربونات العطرية بحمض النيتريك بوجود بلا ماء حمض الخل قد دُرس بداية من قبل Tronov و Kamay و Kovalenko وكل دراساتهم سوف تناقش فيما بعد .

استنتج Menke من نتائج دراسته حول نيترة الهيدروكربونات العطرية بخلطات من حمض النيتريك وبلا ماء حمض الخل أن الأخير لا يعمل فقط كمادة مزيلة للماء بل كذلك كوسيط .

ومؤخراً قام Paul بفحص ودراسة حركية نيترة البنزين باستخدام محاليل من حمض النيتريك في بلا ماء حمض الخل وحمض الخل عند الدرجة 25م° . وفي عدد من تجاربه واختباراته أضاف كذلك حمض الكبريت بكمية صغيرة (Ca 0.01. M) إن النتائج تشتمل على هجوم أيون النيترونيوم على البنزين:

$$HNO_3 + H^+ \rightleftharpoons H_2NO_3^+ \qquad (a)$$

$$H_2NO_3^+ + (CH_3CO)_2O \underset{H^+}{\rightleftharpoons} NO_2^+ + 2CH_3OOH \qquad (b)$$

$$NO_2^+ + C_6H_6 \rightleftharpoons C_6H_5NO_2 \quad \text{(بطيء)} \qquad (c)$$

إن مثل هذه الآلية تعلل وتبرر الاعتماد من الدرجة الأولى على معدل ونسبة تفاعل تركيز حمض النيتريك بوجود حمض الكبريت .

إن اعتماداً ذو درجة أعلى على تركيز حمض النيتريك بغياب الحمض القوي المضاف (H_2SO_4) كذلك تم ملاحظته . وهكذا بالنسبة لـ Paul ، فإن هذا يكون

نتيجة للدور المزدوج المفترض الذي يقوم به حمض النيتريك نفسه مزوداً بالبروتون المكتسب في الخطوة (a) . إن تفاعل حمض النيتريك ، بلا ماء حمض الخل ليس أمراً بسيطاً ويتطلب الكثير من الدراسة .

إن النيترة بخلطات من نترات المعدن وبلا ماء حمض الخل (أو حمض الخل) تم دراسته من قبل Menke وفيما بعد من قبل Spiegel و Haymann و Bacharach . وقد تم الإيضاح بأن النترات فقط هي التي تتحلمه بسهولة ، كمثل نترات الحديد ، النيكل ، الكوبالت ، الألمنيوم والتي تمتلك ميزات وخواص نيترة .

محاليل حمض النيتريك في المذيبات العضوية :

لا يعطي حمض النيتريك في المذيبات العضوية الخطوط 1050 و 1400سم[1] وعند فحص الطيف الامتصاصي في الأشعة تحت الحمراء ، تم التوصل إلى خلاصة مفادها أن حمض النيتريك في الكلوروفورم أو محاليل رباعي كلور الكربون يكون أقل تفككاً وانحلالا مما هو عليه في محلول حمض الكبريت .

ومن هذه الدراسات التي قام بها Dalmon ، تم التوصل إلى أنه في محلول الإيثر يتحد جزيء حمض النيتريك مع جزيء الإيثر بواسطة رابطة هيدروجين

$$(C_2H_5)_2O \cdots H - O - NO_2$$

وقد أوضحت المقاييس الخاصة بمقياس الحرارة التي قام بها Hantzsch و Karvé أن حرارة تخفيف وحل حمض النيتريك بإيثر الإيثل تكون أعلى مما هي عليه مع الماء . وقد اقترح Hantzsch أن حمض النيتريك يشكل مركباً مع الإيثر (وربما يكون ذلك من خلال رابطة الهيدروجين) وذلك كما ذكر أعلاه ، يشكل ذلك الدوكسان Dioxane مركباً مماثلاً مع حمض النيتريك .

إن مقاييس الضغط البخاري لمحاليل حمض النيتريك في الإيثر قد قام بها Dalmon وأتباعه وأكدوا على وجود المركب ، وتم بيان أن الضغط البخاري للإيثر الذي كان 185ملم زئبقي عند الدرجة $0°C$ ينخفض عند إضافة حمض النيتريك ويحرز (يحقق) 1ملم زئبقي عندما تكون نسب جزيئية متكافئة كلا المكونين موجودة في المحلول .

درس كل من Inggold و Hughes و Reed حركية النيترة بحمض النيتريك بوجود نيتروميثان ووجدوا أن التفاعل يجب أن يكون ذو الدرجة صفر في حالة المركب العطري المنترج بسهولة ودرجة أولى مع المركبات التي يكون من الصعب نيترتها بوجود حمض الخل . وهنا أيضاً قد يكون أيون النيترونيوم هو المسؤول عن النيترة .

أملاح حمض النيتريك في خلطات مع حموض أخرى :

في الأيام التي لم يكن فيها حمض النيتريك اللامائي متوفراً بسهولة ، فإن أملاح حمض النيتريك (KNO_3 و $NaNO_3$) الممزوجة بحمض الكبريت كانت تستخدم وعلى نطاق واسع من أجل النيترة . مثل هذه المزائج تؤثر بشكل مماثل لتأثير المزيج من حموض النيتريك والكبريت . وفيما بعد ، عندما أصبح حمض النيتريك الصناعي واحداً من المنتجات الكيماوية المتاحة بسهولة وكذلك الإنتاج لأملاح حمض النيتريك من حمض النيتريك قد بدأ ، فإن العمل بخلطات النيترة المؤلفة من نترات الصوديوم ونترات البوتاسيوم قد توقف وتم التخلي عنه .

وهذا هو التفسير الرئيسي بندرة (قلة) البحوث والدراسات حول بنية ومفعول مثل هذه المزائج . ومن المعتقد أنه في مثل هذه المزائج تكون أيونات النيترونيوم موجودة وذلك حسب المعادلة التالية :

$$NaNO_3 + 2H_2SO_4 \longrightarrow NO_2^+ + 2HSO_4^- + Na^+ + H_2O \quad (50)$$

وأثبت Ingold وأتباعه في عام 1950 أنه عند تقديم أنيون NO_3^- إلى حمض الكبريت بوجود حمض الخل أو نيتروميثان فإن معدل ونسبة التفاعل تنخفض وتقلل ، وذلك لأن تشكل أيون NO_2^+ قد أعيق بواسطة الأيون NO_3^-

$$HNO_3 \rightleftharpoons H_2NO_3^+ + NO_3^-$$ (تفاعل سريع) (51)

$$H_2NO_3^+ \rightleftharpoons NO_2^+ + H_2O$$ (تفاعل بطيء) (52)

إن معدل ونسبة تفاعل النيترة يعتمد على طبيعة النوع للكاتيون ، والمزائج من حمض النيتريك والكبريت تقوم بالنيترة ببطء شديد ، ويؤثر نترات الليثيوم بشكل سريع ، ويمكن ترتيب نشاط وفعالية الكاتيونات حسب التالي :

$$H < NH_4 < K < Na < Li$$

هذا الترتيب يتفق كذلك مع سهولة تحويل بيسلفات إلى بيروسلفات والذي حسب ما ظهر من خلال الترتيب الموضح يكون الأعلى بالنسبة لأملاح الليثيوم Klemenc و Schöller ، K.Lauerand oda ، Lantz .

وقد وجد Georgievskii أن المردود من تفاعل النيترة يعتمد كذلك على طبيعة الكاتيون . فمثلاً ، عندما تتم نيترة البنزين إلى نيترو بنزين ، فإن أفضل النتائج تم الحصول عليها مع نترات النحاس وحمض الكبريت .

وقد طوّر Ferdenhagen طريقة يشار إليها أحياناً بنيترة Ferdenhagen . ويتألف عامل النيترة من نترات مثل نترات البوتاسيوم في فلور الهيدروجين اللامائي أو المركز بشكل عالي

نترات المعدن بوجود وسا ئط : فريدل – كرافت Friedel - Crafts: :

بعيداً عن البحوث حول النيترة بنترات بعض المعادن بوجود حمض الكبريت أو حمض النيتريك ، فإن Topchiyev قد قام بدراسات موسعة ومكثفة حول النيترة بنترات المعدن بوجود $AlCl_3$ ، $Fe\,Cl_3$ ، $SiCl_4$ و BF_3

وقد بين أن كل النترات لها ميزات نيترة وقد رتب النترات التي درسها حسب الزيادة في نشاط النيترة بوجود $AlCl_3$.

$$Ba < pb < NH_4 < Na < K < Ag \ .$$

ومع KNO_3 و $NaNO_3$ كان الناتج نيترة البنزين 70 و 73% على التوالي أما $AlCl_3$ و BF_3 فقد تبين أنها الوسيط الأكثر فعالية بينما كان $FeCl_3$ أقل كفاءة وفعالية وكفاية $SiCl_4$ كانت الأقل .

إن أفضل مردود تم الحصول عليه من تفاعل النيترة كان في درجة حرارة الغرفة وبوجود زيادة من الهيدروكربون العطري . والميزة الهامة حول هذه النيترة هي أنها لا تترافق بأي عملية أكسدة والطريقة قد تجد لها تطبيقاً عملياً .

وقد اقترح Topchiev الفرضية التالية وذلك فيما يتعلق بآلية النيترة بالنترات بوجود $AlCl_3$ و BF_3 . ينشط البنزين بواسطة كلور الألمنيوم ليعطي منتجاً إضافياً وذلك حسب المعادلة :

$$C_6H_6 + AlCl_3 \longrightarrow (C_6H_5AlCl_3)H \qquad (53 / أ /)$$

يتفاعل المنتج مع نترات الصوديوم ليعطي منتجاً إضافياً آخر والذي يتفكك ليعطي مركب النيترو :

$$NaO-N(=O)(\to O) + (C_6H_5AlCl_3)H \longrightarrow \qquad (53 / ب /)$$

$$(C_6H_5AlCl_3)-N(O)(OH)(ONa) \longrightarrow C_6H_5NO_2 + NaOH + AlCl_3$$

5 . خلاصـــة

لقد ظهر لنا أن حمض النيتريك المركز يتبع تفككاً متغايراً وذلك حسب المعادلة :

$$NO_2OH \rightleftharpoons NO_2^+ + OH^-$$

كما أن وجود حموض أقوى من HNO_3 يسرّع " heterolysis " حمض النيتريك إلى NO_2^+ و ON^- ولهذا السبب يكون الحمض الممزوج فعالاً جداً .

$$HNO_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_2NO_3^+ + HSO_4^-$$

$$H_2NO_3^+ + H_2SO_4 \rightleftharpoons NO_2^+ + H_3O^+ + HSO_4^-$$

ويجب الإشارة إلى أن الدلائل والبراهين التي قدمها معظم العلماء وخاصة تلك التي عرضها Ingold ومدرسته حول آلية أيون النيترونيوم في النيترة، قد تم الحصول عليها مع محاليل متجانسة تحت شروط وظروف لا يمكن مقارنتها مباشرة مع الظروف المطبقة في عمليات النيترة الصناعية . بينما كان عمل Bennett وأتباعه (والذي سيدرس بالتفصيل لاحقا) كان استثناء ، حيث تم نيترة مزيج 50/50 من ثاني وثلاثي نيتروتولوين بواسطة التحريك بالحموض الممزوجة ذات التراكيب المتنوعة لوقت محدد ومعين . والتفاعل قد أخمد بالماء البارد وتم تحديد نسبة ثاني نيتروتولوين الذي تحول إلى ثلاثي نيتروتولوين . حيث يقترب التحويل ونسبة التفاعل من الصفر عندما تصل النسبة المولية لحمض الكبريت والماء إلى unity . وهذا أمر هام ، لأن لو تجاوزت هذه النسبة بشكل ملحوظ 1.0 فإن الأيون NO_2^+ يكون غير مستبان بشكل مطيافي في محاليل حمض الكبريت – حمض النيتريك – الماء . وقد أوضح Bennett وجود خلطات حمضية متعددة والتي تعطي نفس التحويل الذي يحتوي عملياً على نفس التركيز من أيون NO_2^+ وذلك كما حددت حسب طيف رامان .

وقد وجد Hetherington و Masson أن نسبة التفاعل قد أصبحت صغيرة عند تراكيز معينة وبأن الخط المرسوم عبر حدود التحديد تتفق مع حدود نطاق (منطقة) الاستبيان المطيافي للأيونات NO_2^+ .

إلا أن بعض العلماء قدموا دليلاً يظهر أن النيترة يمكن أن تحدث مع خلطات والتي يكون فيها تراكيز أيون النيترونيوم ضعيفاً جداً كي يتم استبيانها بشكل

مطيـافي Lowen ، Murray ، Williams ، Bunton ، Halevi مـن أجـل النيترة *C* و Urbanski و Hackel من أجل النيترة -*O* .

كـذلك لفـت Brennecke و Kobe النظـر إلـى تجـارب واختبـارات Mckinley و White مـن حيـث أن الحمـوض مـن أجـل النيتـرة الأحاديـة تقـع خارج غلاف أيون النيترونيوم .

كل هذا زرع الشك فيما إذا كان في الإمكان تطبيق آلية أيون النيترونيوم في كل الحـالات وكمـا سيشـار لاحقاً ، فإنـه يبـدو أن آليـة تفاعل النيتـرة تكـون معقدة وصعبة وقد تستمر تحت تأثير العوامل المنيترة أكثر من تأثير أيون NO_2^+ .

وحسـب رأي Titov الـذي أورده فـي عملـه المبكـر فـي عـام 1941 فـإن النيتـرة بحمـض النيتريـك ذات التركيـز المتوسـط (HNO_3 %80−60) تحـدث مـن خـلال تـأثير NO_2 (أو N_2O_4) ويلعـب حمـض النيتريـك دوراً واحـداً فقـط وهـو تـأمين NO_2 ، إلا أن Bunton و Halevi قد أوضـحا وجهـة النظـر التـي تقـول أن آليـة أيون النيترونيوم ما تزال المسؤولة عن النيترة -*C* حتـى فـي شروط مائيـة عاليـة قـام كل من Bunton و Halevi و Llewellyn في عملهم المذكور أعلاه بفحص آلية تبادل الأكسجين بين حمض النيتريك والماء في وسط حمض النيتريك المائي وذلك باستخدام ماء مرقوم (مميز بجزيئات نظائرية) بشكل نظائري ، وانطلاقاً من تحديد النسبة المطلقة للتبـادل فـي مثـل هـذا الوسـط مـع النسـبة المطلقـة فـي نفـس الوسط والمستخدمة من أجل النيترة العطرية اقترحوا أن آليـة أيـون النيترونيـوم تكـون مسؤولة عن النيترة بحمض النيتريك الحاوي مثلاً على 60مول% من الماء . اقترح كذلك Bonner و Frizel آليـة أيـون اللنيترونيـوم مـن أجـل النيتـرة -*O* للكحـولات بحمض النيتريك في محلول مائي .

ويجب الإشارة إلـى أن الفينـولات والأنيليد يمكـن نيترتهـا بحمض نتريك مخفف جـداً . إن آليـة مثـل هـذه التفـاعلات قـد تختلـف بشـكل جـوهري عـن تفـاعلات النيتـرة -*C* فـي مركبـات عطريـة أخـرى ومـن المفضـل أن تمـر عبـر تشـكل لمركبـات

النيتروزو والتي تتأكسد فيما بعد إلى مركبات نيترو مرافقة (وهذه المشكلة سوف تدرس لاحقاً) .

بما أن النيترة الصناعية تحدث ، وفي معظم الأحيان ضمن نظام ذو طورين ، فإن عدداً من العلماء قد درسوا الحركية في كلا الطورين ، العضوي والحمضي . وقد أوضح كل من Hetherington و Masson ، Mckinely و R.R. White و Barduhn و Kobe أن نيترة هيدروكربونات العطرية تحدث فقط في أثناء الطور الحمضي . إلا أن علماء آخرين W.K.Lewis و Suen [قد أوضحوا أنه عند نيترة اللبنزين ، تكون نسبة التفاعل في الطور العضوي جزء ممكن تقديره (10–15%) من النسبة في الطور الحمضي .

وعند الأخذ بالحسبان أن نسبة التفاعل في الطور العضوي يمكن تجاهلها مقارنة مع تلك النسبة في الطور الحمضي ، والتعريف التالي لنسبة النيترة ، R ، للتولوين في حجم الوحدة للطور الحمضي يمكن إعطاؤه على النحو التالي :

$$R = \frac{\text{Moles of MNT produced}}{\text{Hr x litre of acid phase}}$$

وبيّن Brenneck و Kobe أن نسبة نيترة التولوين تظهر وكأنها متناسبة مع الجزء الجزيئي للتولوين في الطور العضوي المنبعث X_T (بالنسبة للحموض الحاوية على نسبة لا تزيد عن 30مول % من الكبريت و 15مول % من حمض النيتريك) ، وهذا يؤدي إلى أن النسبة $R : X_T$ هي النسبة التي سوف يستحصل عليها وذلك إن كان الطور العضوي هو فقط التولوين النقي .

وخلص Kobe إلى نتيجة مفادها أن آلية النيترة من خلال أيون النيترونيوم تحكم وتسيطر على نسبة التفاعل في الحموض الحاوية على أكثر من 30مول% من حمض الكبريت .

والحقيقة أن معظم عمليات النيترة الصناعية التي تحدث ضمن نظام ذو طورين ، تتطلب دراسات حول تأثير المزج على نسبة التفاعل .

وقد وجد بعض العلماء مثل Kobe وأتباعه و Orlova أن نسبة النيترة تعتمد بشكل كبير على كثافة ارتجاج (وهياج) مزيج التفاعل .

وهذا سوف يدرس بتفصيل أكبر في الفصل المكرس للمبادئ العملية للنيترة .

الفصل الثانـي

نظريات النيترة

NITRATION THEORIES

هنـاك نظـريتين أساسـيتين تهـتم بنيتـرة الهيـدروكربونات بواسـطة عوامـل النيتـرة المذكورة أعلاه :

النظريـة الأولـى : تفترض وجود تفاعل ذو مرحلتين مع تفاعل إضـافة كمرحلـة أولـى . **والنظريــة الثانيــة** : تفتـرض أن النيتـرة هو تفاعل تبـادل ثنـائي (مـزدوج) . وفـي الوقـت الحـالي ، للنظريـة الثانيـة مزايـا لزجـة وذلـك لأنهـا تعتمـد علـى بيانـات اختباريه كثيرة .

النيترة في تفاعل الإضافة :

حســب مــا أورد Michael يتشــكل منــتج إضــافة متوســط عنــد نيتــرة الهيـدروكربونات العطريـة والـذي يكـون لـه ذرة هيـدروجين هيـدروكربوني واحـدة ومتصلـة بـذرة أكسـجين واحدة من حمض النتريك وذرة كربون من الحلقة العطرية المتصلـة مباشرة بـذرة النيتـروجين للحمـض . إن الأدول " aldol " المشكّل يتخلـى عـن المـاء بوجـود زيـادة مـن حمـض النتريـك أو حمـض الكبريـت . والآليـة التـي اقترحها المؤلف هي كالتالي :

+ HO.N(=O) → O(–NO→O) → [C₆H₅–N(OH)(–OH)→O] → [C₆H₅–N(=OH)→O] + H_2SO_4 (1)

وبالمثل فإن آلية النيترة لهيدروكربون عطري مع حمض نيترو الكبريت

قد يتم تشكيلها من قبل Michael حسب ما يلي :

$SO_2(OH)(ONO_2)$

$$C_6H_6 + SO_2(OH)-O-N\rightarrow O \longrightarrow C_6H_5-N(\rightarrow O)(H)(O.SO_2.OH) \longrightarrow C_6H_5-N(=O)\rightarrow O + H_2SO_4 \quad (2)$$

وهنا فإن حمض الكبريت هو الذي يخرج وليس الماء .

وقد أكد وجهة النظر هذه Michael بقوله أنه في جزيء من حمض النتريك كان العنصر (العامل) المسيطر والذي سهل التفاعل هو انجذاب حمض النتريك للهيدروجين و انجذاب النيتروجين لمجموعة الآريل .

وبالتالي هناك سهولة في التحول :

$$HO-N(\rightarrow)(=O) + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5-N(\rightarrow O)(OH)(HO) \quad (3)$$

إلا أن Giersbach و Kessler افترضنا أن الخطوة الأولى في عملية النيترة كانت إضافة جزيئين من حمض النتريك إلى جزيء البنزين .

والدليل الاختباري عن إمكانية تشكل منتجات من الهيدروكربونات العطرية بواسطة إضافة حمض النتريك قد أثبته Meisen heime ، فقد وجد أنه مع الأنثراسين يرتبط جزيء حمض النتريك نفسه مع الكربون 9 و 10 (ذو الميزة الأليفاتية) معطياً المنتج "1" والذي بوجود هيدروكسيد الصوديوم أو بلاماء حمض الخل يخرج الماء ليشكل ميزو نيترو أنثراسين (II) . mesonitroanthracene

H OH
- H_2O
(4)
H NO_2 NO_2

(I) (II)

كـذلك وجـد أن عـدداً مـن الألداهيـدات المحـدد ، والكيتونـات , واسـتيرات الحمـوض الكربوكسـيلية تشـكل نـواتج محـددة ومعرّفـة جـداً مـع حمـض النتريـك (Reddelien) فمثلاً يعطي بنزالألداهيد مع 60% من حمض النتريك زيتاً عديم اللـون وغيـر مسـتقر ويشـكل الألداهيـد Cinnamic بلـورات بيضـاء اللـون مسـتقرة نوعاً ما ، تتصهر عند الدرجة 60 – 61°C ، مع 65% من حمض النتريك .
ويعطي الأسيتو فينون ، والبنزوفينون ، والفلورينون ، والفينا أنثرينوكوينون والكافور منتجات إضافة مماثلة ومشابهة . وتتحول إلى مركبات نيترو تحت تأثير حمض النتريك أو بلا ماء حمض الخل وتتفكك بواسطة الماء لتعطي مركبات مبدئية .

وحسـب رأي T.Urbanski و Hofman فـإن بنيـة وتركيـب ملـح أوكسـونيوم الأيوني يمكن أن نعزوها لهذه المركبات .

$HC{=}O^{+}{-}H \quad NO_3^-$ and

$R_2C{=}O^{+}{-}H \quad NO_3^-$

وهذا يعتمد على طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء والذي يظهر تواتر رابطة أيون أوكسونيوم (O^+-H,Ca$_{2600}$ Cm^{-1}) وكذلك أيون النترات .

ويعطي Houben المنهج التالي للتحويل بالنسبة لنترات البنزألداهيد :

$$+ H_2O \longrightarrow C_6H_5CHO + HNO_3 \quad (a)$$

$$\longrightarrow C_6H_5OOH + HNO_2 \quad (b)$$

$$+ (CH_3CO)_2O \xrightarrow{\text{متروك في وعاء محكم السد وكتيم}} C_6H_5CH(OOC.CH_3)_2 + HNO_3 \quad (c)$$

$$+ H_2SO_4 \longrightarrow m\text{-}C_6H_4(NO_2)CHO + H_2O \quad (d)$$

$$+ H_2SO_4 + (H_3CO)_2O \longrightarrow p\text{-}C_6H_4(NO_2)CHO + H_2O \quad (e)$$

$$C_{10}H_8 \longrightarrow C_6H_5CHO + C_{10}H_7.NO_2 \quad (f)$$

$$C_6H_5CHO.HNO_3$$

والنقطة الهامة الواجب التأكيد عليها هي تأثير المركبات التي تتفاعل مع مركب الإضافة (التفاعلين d و f) على موقع مجموعة النيترو المنتجة .

وباتباع رأي Thiele بأن أي استبدال عطري يسبق بتشكل منتج الإضافة اقترح Holleman في عام 1910 أن تفاعل النيترة مثل تفاعل الكلورة ، يتألف من الإضافة التي تتبع بانشطار وذلك حسب المنهج التالي للكلورة :

$$C_6H_6 + CL_2 \longrightarrow C_6H_6(H)(CL)(H)(CL) \longrightarrow C_6H_5CL + HCL \quad (5)$$

وهناك منهج آخر مشابه يخص عملية النيترة قدمه Reddelien الذي بيّن أن نيترة الهيدروكربونات العطرية بخلطات من حمض النتريك وحمض الكبريت قد أعطى منتجات إضافة مثل :

$$C_6H_6 \xrightarrow{HONO_2} C_6H_6(OH)(NO_2) \xrightarrow[+H_2SO_4]{-H_2O} C_6H_5NO_2 + H_2SO_4.H_2O \quad (6)$$

(III) (IV)

يخضـع المنـتج (III) لتفكـك والمجموعـة OH تتصـل بـ H_2SO_4 كـ H_2O (IV) ، يتحلمـه منتج الإضـافة بواسطة المـاء وتتشكل مركبـات أحاديـة النيتـرو أو متعددة النيترو .

وبالاعتمـاد علـى نظريـة ودراسـات Holleman حـول نيتـرة الأولفينـات ، فقـد افتـرض Wieland أن إضـافة جـزيء حمـض النتريـك علـى الرابطـة المضـاعفة تؤدي إلى تشكل مشتق هكساديين حلقي (V) وتتبع بفقدان وخسارة لجزيء الماء

$$C_6H_6 + HO-NO_2 \longrightarrow C_6H_6(OH)(NO_2) \longrightarrow C_6H_5NO_2 + H_2O \quad (7)$$

إن إضـافة جـزيء حمـض النتريـك إلـى الرابطـة المضـاعفة قـد درسـه أولاً Kekulé والـذي حصـل علـى منـتج انفجـاري زيتـي عنـد معالجـة الإيثيلين بحمض النتريك المركز .

يعتقد كل من Wieland و Anschütz أن التفاعل يجـب أن يسـتمر بشـكل رئيسي حسب الموازنات (8 و 9) .

ودعماً لهذه النظرية ، فقد نقل Wieland نتائج بحوثه وأخذها بالاشتراك مع Sakell arois حيث تم الحصول على المنتجين (VI) و (VII) في أثنـاء تفاعل الإيثيلين مع حمض النتريك .

$$CH_2{=}CH_2 + HO{-}NO_2 \longrightarrow CH_2OH{-}CH_2NO_2 \xrightarrow{HNO_2} CH_2ONO_2{-}CH_2NO_2 \qquad (8)$$

$$CH_2{=}CH_2 + HO{-}ONO \longrightarrow CH_2OH{-}CH_2ONO \xrightarrow[(O)]{HNO_3} CH_2ONO_2{-}CH_2ONO_2 \qquad (9)$$

(VII) ثنائي نترات غليكول

في كلا التفاعلين تشكلت النواتج (المنتجات) والتي نتجت عن إضافة جزيء حمض النتريك إلى الرابطة المضاعفة (في المرحلة الأولى من التفاعل) .

نظرية Wieland قد انتقدت وكانت وجهة نظر Wieldnd مثار جدل من قبل Michael و Carlson واقترحا آلية مختلفة :

$$>C{=}C< + N{-}ONO_2 \quad >C(H){-}C(ONO_2)< \qquad (10)$$

وقد وجدا أنه عند درجات حرارة تقل عن $0°C$ يضيف حمض الكبريت المركز للأوليفينات مثل الإيزوبوتيلين ، وثلاثي ميثيل إيثيلين ، لتعطي استيرات النتريك للكحولات المرافقة . وهناك أيضاً الكثير من الانتقادات لنظرية Wieland والتي قدمها Topchiyen .

1 – إن مشتق هكساديين الحلقي (V) المشكل بواسطة إضافة جزيء حمض النتريك ، غير مستقر ومن الصعب التكلم عن اتجاه معين ومحدد لتفاعل التفكك للمركب (V) .

2 – على النقيض من نظرية التماثل والتشابه لعملية اتصال HNO_3 و Br_2 بالرابطة المضاعفة هنالك حقيقة تقول أن الجزيئات تتصل بنسب مختلفة فالبروم فقط يتصل ويرتبط بصعوبة كبيرة (بدون وسيط) . وعلى العكس من

ذلك ، فإنه من السهل القيام بالنيترة . وبأخذ هذا بعين الاعتبار فقد طور Tronov و Nametkin و Zabrodina فكرة أخرى مشابهة لفرضية Michael الأولية . وهكذا وبالاعتماد على تجارب واختبارات Giersbach و Kessler , استنتج Tronov أن واحدة من جزيئي HNO_3 المتفاعلة مع جزيء واحد من البنزين تعمل كوسيط وبالاستناد على تجارب Boedtker الذي وجد أن البنزين قد تمت نيترته بواسطة نترات الإيثيل بوجود كلور الألمنيوم وقد اقترح Tronov الآلية التالية لهذه العملية :

$$C_2H_5O—N(=O)\rightarrow O + ALCL_3 \longrightarrow C_2H_5O—N(=O)—ALCL_3$$

$$\longrightarrow C_6H_6 \longrightarrow C_2H_5—N(HO)(C_2H_5)—O—ALCL_3 \longrightarrow$$

$$C_2H_5OH + C_6H_5—N(\rightarrow O)(=O) + ALCL_3 \qquad (11)$$

ويعطي Tronov الخطة التالية للآلية العامة لعملية النيترة :

$$HO—N(=O)—O\cdots HONO_2 + C_6H_6 \longrightarrow HO—N(=O)—O(\cdots C_6H_6)\cdots HONO_2$$

$$\longrightarrow HO—N(HO)(C_6H_5)—O\cdots HONO_2 \longrightarrow$$

$$H_2O + O—N(C_6H_5)—O\cdots HONO_2 \longrightarrow H_2O + C_6H_5NO_2 + HNO_3$$

وحسب رأي Schaarschmidt فإن آلية النيترة بمزيج من حمض النتريك وحمض الكبريت تتألف من تشكل لبلا ماء حمض النتريك الذي أصبح يتصل

(يرتبط) بالمركب العطري . يكون مركب الإضافة غير مستقر ويتفكك معطياً مركب النيترو وحمض النتريك . وهناك آلية للنيترة اقترحها Schaarschmidt

$$2HNO_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons N_2O_5 + H_2SO_4.H_2O \qquad (13)$$

$$C_6H_6 + N_2O_5 \longrightarrow C_6H_6\begin{matrix} NO_2 \\ ONO_2 \end{matrix} \longrightarrow C_6H_5NO_2 + HNO_3$$

منتج نيترة غير مستقر

وقد اقترح كل من Hetherington و Masson أن نيترو البنزين يمكن أن يشكل مركبات معقدة مع H_2SO_4 و HNO_3 وبأن الكايتون $C_6H_5\ NO_2H^+$ لهذه المركبات المعقدة يتفاعل مع HNO_3 ليشكل ثاني نيترو البنزين .

$$H_2SO_4 + C_6H_5NO_2 \rightleftharpoons C_6H_5NO_2H^+ + HSO_4^- \qquad (14)$$

$$HNO_3 + C_6H_5NO_2 \rightleftharpoons C_6H_5NO_2H^+ + NO_3^- \qquad (14\ أ)$$

$$C_6H_5NO_2H^+ + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NO_2 + H_3O^+ \qquad (15)$$

$$C_6H_5NO_2H^+ + HNO_3 \rightleftharpoons C_6H_4(NO_2)_2 + H_3O^+ \qquad (15\ أ)$$

افترض كل من Lauer و Oda وجود nitracidium Sulphate (حسب رأي Hantzsch) واقترحا أن آلية النيترة بمزيج النيترة هي حسب التالي :

$$C_6H_6 + (H_2NO_3)^+(HHSO_4)^- \longrightarrow C_6H_6(H)[N(HO)(O)(OH)](H)[SO_3(OH)]$$

$$\longrightarrow C_6H_5NO_2 + H_2O + H_2SO_4$$

وهناك آلية نيترة مماثلة اقترحها Vorozhtsov ، وقد افترض كذلك تشكل لمنتج الإضافة للهيدروكربون مع HNO_3 و H_2SO_4 ويُتبع بانشطار لـ H_2SO_4 و H_2O .

لذلك افترض Usanovich أن كاتيون Hantzsch هو عامل النيترة في مزيج مؤلف من حمض النتريك وحمض الكبريت . ويعتقد أنه في أثناء عملية النيترة ، يتصل كاتيون الـ nitracidium أولاً ويترافق بإنشطار للماء .

$$C_6H_6 + N(OH_3)^{2+} \longrightarrow C_6H_5N(OH)_2^{2+} + H_2O \quad (17)$$

وعند التخفيف بالماء ، يعطي الكاتيون الجديد الناتج $C_6H_5N(OH)^2{}_2{}^+$ نيتروالبنزين :

$$C_6H_5O_2H_2^{2+} + 2H_2O \longrightarrow C_6H_5NO_2 + 2H_3O^+ \quad (18)$$

وفي أثناء نيترة الهيدروكربونات الأليفاتية يتفاعل الأيون NO_3^- :

$$R.CH_3 + NO_3^- \rightleftharpoons R.CH.NO_2(OH)^- \quad (19)$$

والأنيون المشكل قد يخضع لعملية حلمهة في وسط حمضي :

$$R.CH_2NO_2(OH)^- + H_3O^+ \longrightarrow R.CH_2NO_2 + 2H_2O \quad (20)$$

ويعود الفضل لوجهة النظر التي توضح أن تشكل منتج الإضافة يكون أثناء المرحلة الأولى من عملية النيترة ، وهذه الحقيقة يجب أن تكون معروفة بالنسبة للجميع وخاصة أولئك المهتمين بنيترة الهيدروكربونات العطرية . ومباشرة قبل تماس الحمض المنترِج (HNO_3 , أو حمض النتريك وحمض الكبريت) يعطي البنزين والتولوين منتجات ملونة بلون بني في وسط أبخرة حمض النتريك . وعند الإذابة في الحمض يزول لون هذه المنتجات في الحال ، ومن الممكن تماماً القول بأنها منتجات إضافة مشكلة بواسطة أبخرة حمض النتريك مع الهيدروكربون .

إن وجـود منتجـات إضـافة مشـابهة يجـب التنويـه إليـه هنـا . وقـد لاحـظ Steinkopf و Kühned أن البنـزين يتفاعـل مـع كلـور النتريـل عنـد درجـة حـرارة الغرفة وتحت الضغط ليعطي كلورو –1– نيتروهكسادين الحلقي –2 والذي يحـرر عند التسخين جزيء من كلور الهيدروجين ليعطي نيترو البنزين :

$$C_6H_6 \xrightarrow{ClNO_2} C_6H_6(Cl)(NO_2) \longrightarrow C_6H_5NO_2 + HCL \quad (21)$$

وهكذا يكون هناك دليل بأن مثل هذه الإضـافة تكون محتملـة ويبدو أنهـا تؤكـد المنهج الأساسـي لـ Thiele ،و Holleman ، و Wieland ، الـذين افترضـوا أنـه تحـت شـروط معينـة قد تسـبق عمليـة الاسـتبدال بمجموعـة NO_2 بتشكل لمنتجـات إضـافة .

رغـم أن هـذا الـرأي قـد اسـتبدل بمفهـوم أن تفاعـل النيتـرة هـو تفاعـل تبـادلي مضـاعف فإنـه يبدو أن آليـة تفاعل النيترة هـي آليـة معقدة نوعـاً ما وتحـت شروط متنوعة قد تستمر بشكل مختلف ومتباين .

إن الآليـة التـي تشـتمل علـى الإضـافة قد تتواجـد كذلك وخاصـة عنـد درجـات الحرارة المنخفضـة وليس بالضرورة أن تستمر تحت تأثير أيون النيترونيوم .

ويبـدو أن حمـض النتريـك ذو الصـيغة $HO\text{-}NO_2$ يمكـن أن يكـون العامـل المنترِج الذي يعمل ويؤثر خلال آلية الإضـافة .

كذلك فإن الدراسات عن نيترة التربينات (زيوت عطريـة هيدروكربونيـة متطـايرة) ذات أهميـة ، كـذلك قـدموا دلـيلاً وبـراهين عـن إمكانيـة اتصـال جـزيء HNO_3 بالرابطـة المضـاعفة ، وقـد حصـل Konovalov علـى مشـتقات مـن الميثـان والكامفين والبنّين Pinene والبورنيلين عند التفاعل مع حمض النتريك.

كـان Bouveault قـادراً علـى تحضـير منـتج إضـافة مـن الكـامفين و HNO_3 وقد حصل على منتج زيتي بتركيب وبنية لم يستطع تحديدها بشكل جيد .

إن تفاعل إضافة حمض النتريك إلى الرابطة المضاعفة قد درسه بالتفصيل Sucharda . وقد وجد أنه عند تفاعل البنّين Pinene بحمض النتريك الحاوي على 33% من KNO_3 ، بدلاً من التأثير بحمض النتريك النقي أو بواسطة تقديم أبخرة حمض النتريك المخففة بالهواء الجاف ، تم الحصول على استيرات حمض النتريك بمردود يتجاوز 70% . وعند الاختزال بمسحوق الزنك بوجود الأمونيا فإن الاستيرات تتحول إلى الكحولات المرافقة .

وباستخدام كلتا الطريقتين ، حصل Sucharda على : نترات بورنويل (I) فينيكول Fenchol (II) وتيربينول (III) .

HNO_3 ONO_2 HNO_3 HNO_3 ONO_2 CH_2 ONO_2

(II) (III)

وسع كل من H.Kuczyñski و L.Kuczyñski من ملاحظات Sucharda في دراساتهم عن تربينات هيدروكربونية أخرى ، وقد حصلوا على نترات إيزو بورنويل isoborneol (IV) عند تفاعل الكامفين مع حمض النتريك المركز (بدون KNO_3) .

HNO_3 ONO_2 H (IV)

ومـن البـورنيلين حصـلوا علـى نتـرات إيزوبورنويـل (V) ونتـرات الايبورنويـل epiborneol (VI) .

HNO$_3$

ONO$_2$

H

HNO$_3$

HNO$_3$

ONO$_2$

H

(VI)

درس كـذلك كـل مـن H.Kuczynski و L.Kuczynski مفعـول وتـأثير حمض النتريك علـى ß و σ Fanchana ، و Limonene ،و Sylvestrrene وتربينات هيدروكربونية أخرى .

ولقد أُوضـح أن إضـافة جزيء حمض النتريك إلـى الأوليفينـات ليس التفاعل الوحيـد والممكـن للأوليفينـات مـع HNO_3 ، إذ أن تشـكل نيتـرو – أوليفينــات ، بمعنى آخر النيترة العادية بواسطة الاستبدال كذلك تكون محتملة وهذا سوف يدرس لاحقاً .

2 . النيترة كتفاعل تبادلي مزدوج (مضاعف)

من المقبول في الوقت الحالي أن تفاعل النيترة هو تفاعل تبادلي مضاعف . ومجموعة النيترو التي تصبح متصلة ومرتبطة بواحد من الكربون في حلقة عطرية ، تنفصل كبروتون ، بينما وبشكل آني تتصل ذرة من الهيدروجين بذرة من الكربون .

$$C_6H_5H + NO_2-OH \longrightarrow C_6H_5(H)NO_2 \cdots OH \longrightarrow C_6H_5NO_2 + H^+ OH^- \quad (22)$$

إن مثل هذه الصيغة لآلية النيترة اقترحها Ingold في 1935 . وقد أعطى Dewar الآلية التالية للتبادل المضاعف مع اشتراك لأيون الـ nitracidium

$$C_6H_6 + O_2N.OH_2^+ \longrightarrow C_6H_6 - NO_2^+ \longrightarrow$$

$$C_6H_5(NO_2) - H^+ \xrightarrow{B} C_6H_5NO_2 + BH$$

حيث (B) هو مسقبل بروتون (مثل : الأيونات OH^- أو HSO_4) .

أشار كل من Benford و Ingold في عام 1938 أن فعالية المعالجة بالبروم بواسطة عامل البَرْوَمة ذو الصيغة العامة X-Br ، اعتمدت على كفاية X بالنسبة للإلكترونات للرابطة X-Br . ومن المعروف أن Cl-Br هو أفضل عامل برومة وهو أحسن من .Br.Br . وبالمثل فإن فعالية عامل النيترة $X-NO_2$ يعتمد على كفاية وفعالية X من بالنسبة الإلكترونات .

ولا يزال أيون Br^+ الحر هو عامل البرومة القوي والذي يتشكل بوجود ثالث بروم الحديد المستخدم كوسيط للمعالجة بالبروم .

وبالمقارنة فإنه من المتوقع أن يكون NO^+ عامل النيترة الأكثر فعالية وقوة . وقد رتب كل من Gillespie و Millen عوامل النيترة المتعددة وذلك حسب قوة النيترة المتزايدة :

نيترات الإيثيل	$C_2H_5O.NO_2$
حمض النيتريك	$HO.NO_2$
نيترات الأستيك	$CH3COO.NO_2$
بلا ماء حمض النيتريك	$NO_3.NO_2$
كلور النيتريل	$Cl.NO_2$
أيون نترأسيديوم	$H_2O.NO^+$
أيون النيترونيوم	NO^+

إلا أن هذا الترتيب والنظام يبدو أنه يستلزم بعض التغيير ، فمثلاً وجد أن كلور النتريل كعامل نيترة أضعف من حمض النتريك ويجب وضعه قبله وبالاعتماد على الدراسات والبحوث الفيزيائية – الكيميائية المتعددة المشار إليها أعلاه فإننا نفترض ونعتقد أنه في مزيج النيترة $HNO_3 – H_2SO_4 – H_2O$ يكون أيون النيترونيوم موجوداً ، وذلك لكونه عامل النيترة الأساسي والجوهري

وبالتالي فقد اقترح Titov في عام 1941 آلية النيترة التالية حيث يشكل أيون النيترونيوم تراكيب وبنى معقدة متوسطة مع المركبات العطرية .

يعتقد كل من Ingold وأتباعه و Bennet وأتباعه أن معدل التفاعل يعتمد على تركيز أيونات النيترونيوم ، NO_2^+ . وقد اقترحوا آلية النيترة المختصرة التالية :

$$R.H + NO_2^+ + B \longrightarrow R.NO_2 + HB \qquad (25)$$

حيث B هو مستقبل بروتون مثل أيونات HSO_4^- أو OH^- .

وبالاعتماد على نتائج دراساته الإختبارية , قبل Titov في عام 1947 هذا الرأي ولكنه في نفس الوقت أشار إلى تفاعل النيترة قد حدث بطريقة معقدة أكثر من الطريقة التي اقترحها Ingold . إن عوامل النيترة كلها بالنسبة لـTitov كانت الجزيئات والأيونات في الموازنة بكمات أخرى NO_2 ، $NO\text{-}ONO_2$ و NO^+ . هذه العوامل لها ميزات نيترة ونترزة

$$2NO_2^+ \rightleftharpoons O=N\langle O_2 \rangle N=O \rightleftharpoons [N=O]^+ NO_3^- \qquad (26)$$

ويعتقد Titov أن الطاقة المعززة للنيترة كانت تلك المولدة بواسطة نقل وتحويل الإلكترونات من المركب العطري إلى ذرات نيتروجين لعامل النيترة أو النترتة وذلك حسب الصيغة العامة NOX :

$$Ar-H + NOX \longrightarrow Ar\langle^{H^+}_{NOX^-} \quad or \quad Ar\langle^{H}_{NOX}$$

إن الاختلاف والتباين في روابط الإلكترون ، والتي تكون فيها ΔE مساوية تقريباً لـ $K\sigma$ والضرورية من أجل تشكل مركبات معقدة وسيطية ، يعتمد وإلى حد كبير على درجة سهولة المنال التجسمية وعلى عدم الإشباع المنسق لعامل النيترة والنترزة .

وبالنسبة للبيانات والتفاصيل الإختبارية فإن رقم التوافق أو التناسق للنيتروجين في مركباته من الأكسجين لا يتجاوز (3) وذرة النيتروجين في جزيء حمض اللنتريك تُشبع بشكل منسق ومتوافق ولها فعالية طفيفة حساسة للتركيز الإلكتروني . وهذا حسب رأي Titov يجعل من تشكل نواتج الإضافة لحمض النتريك مع المركبات العطرية صعباً .

وعلى العكس من هذا فإن مركبات النيتروجين ذات الرقم التوافقي 1 أو 2 (NO_2^+ ، أيونات NO^+ و $ONONO_2$) قد تمنع وتعيق فعاليتهم الحساسة للتركيز الإلكتروني وتتحد مع ذرات الـ nucleophilic المماثلة للمركبات العطرية . ولإيضاح أن انفصال البروتون ليس محمل على نسبة النيترة ، يجب إظهار الآلية التي يستمر فيها تفاعل النيترة على خطوتين وذلك كما هو موضح من قبل Melander .

إن معادلة Dewar السابقة تؤكد هذه الفكرة كما أن ربط البروتون بواسطة المستقبل B هو الخطوة الثانية من التفاعل . وقد اقترح Titov منهجاً والذي سوف يظهر بوضوح آلية وميكانيكية المراحل .

(28)

وقد أشير هنا إلى الروابط العطرية بخطوط منحنية منقطة بينما الخطوط المنحنية المستوية (غير المنقطة) فهي روابط -π ، والنقاط الثلاثة تدل على روابط π

الضعيفة (وذلك كما في 2 ، 3− بوتاديين) والأسهم المنقطة s تمثل انتقال

وزحزحة الإلكترونات π إلى مجال الكاتيوني والأسهم المعقوفة(↷) تمثل إزاحة الإلكترونات . وهذه الروابط تد على أهم أشكال الاقتران والتبادل . وحسب رأي Ingold فإن عملية النيترة هي أبسط شكل وصيغة للاستبدال electrophilic ومؤخراً قام كل من Ingold وأتباعه بتلخيص نتائج أبحاثهم ودراساتهم في ثلاثة صيغ وأشكال للنيترة : النيترة C ، والنيترة -O , والنيترة -N . يتشكل أيون النيترونيوم على مرحلتين الأولى والتي تكون فيها protonation دائماً الأسرع .

(d) سريع

$$HNO_3 + HNO_3 \rightleftharpoons H_2NO_3^+ + NO_3^-$$

(b) بطيء

$$H_2NO_3^+ \rightleftharpoons NO_2^+ + H_2O$$

(c) بطيء

$$NO_2^+ + ArH \longrightarrow Ar\begin{matrix} H \\ NO_2 \end{matrix}^+$$

(d) سريع

$$Ar\begin{matrix} H \\ NO_2 \end{matrix}^+ + NO_3^- \longrightarrow ArNO_2 + HNO_3$$

إن حدث الاستبدال -O أو -N فإن التفاعلات (a و b) تستمر بنفس الطريقة . تحدث التفاعلات التالية (اللاحقة) في عملية النيترة -O حسب المنهج التالي :

(c′) بطيء

$$CH_3OH + NO_2^+ \longrightarrow CH_3O^+\begin{matrix} NO_2 \\ H \end{matrix}$$

(d′) سريع

$$CH_3O^+\begin{matrix} NO_2 \\ H \end{matrix} + NO_3^- \longrightarrow CH_3ONO_2 + HNO_3$$

ويعطي Ingold الأمثلة التالية عن تفاعلات النيترة -N .

(c″) بطيء

$$(NO_2)_3C_6H_2H\begin{matrix} H \\ CH_3 \end{matrix} + NO_2^+ \longrightarrow (NO_2)_3C_6H_2N^+\begin{matrix} NO_2 \\ H \\ CH_3 \end{matrix}$$

وفي كل ما ورد سابقاً انفصال البروتون هو الخطوة الأخيرة من التفاعل .

توجيه مجموعات النيترو :

إن توجيه مجموعة النيترو الداخلة في الحلقة العطرية يعتمد أولاً على المادة المستبدلة الموجودة في الحلقة وعلى درجة أقل على تركيب الحموض المنيترة ، وشروط النيترة ...إلخ . ومن المعروف أن مجموعة النيترو نفسها توجه المواد المستبدلة إلى موقع meta . إن مشكلة توجيه مجموعة النيترو مرتبطة بحركية النيترة . وحركية النيترة قد درست مسبقاً ضمن علاقتها بتركيب خلطات النيترة وخاصة إذا أخذنا بعين الاعتبار وجود ودور النيترونيوم والأيونات الأخرى في عملية النيترة . والآن سوف ندرس حركية النيترة من وجهة نظر مختلفة ، وهي فيما يتعلق بتأثير المواد المستبدلة المتنوعة في تعزيز أو إعاقة عمليات استبدال أخرى . وقد جرى الكثير من البحث والدراسة بهدف دراسة توجيه مجموعات النيترو التي يتم تقديمها إلى داخل الحلقة العطرية وكانت الدراسات الأكثر شمولية هي تلك التي قام بها هولمان والذي قام في الفترة الواقعة ما بين 1895 – 1924 بالعديد من التجارب ونظمها ضمن بيانات .

ويعطي هولمان البيانات التالية حول تركيب نواتج النيترة المستحصل عليها من خلال نيترة مشتقات البنزين المستبدلة أحادياً والمتعددة مع خلطات من حموض النتريك والكبريت (الجدول 2) وكما يبدو من البيانات الموضحة أدناه ، فإن المادة المستبدلة والموجودة مسبقاً تؤثر على توجيه المجموعة والتي يتم تقديمها . ومن الواضح أن النيترة يمكن أن تتأثر بالعامل التجسمي (أثر التوزيع الفراغي للجزيئات) . فمثلاً : رباعي بوتيل البنزين تتم نيترته بشك أساسي في موقع Para (72.7%) وإلى حد أقل في موقع أورثو (15.8%) لبراون ونيلسون . إن تأثير درجة حرارة النيترة على توجيه مجموعة النيترو يتم ملاحظته في حالات محددة وعندما تتم نيترة تولوين بمزيج من حموض النتريك والكبريت عند

الدرجة 5- °C لاحظ Pictet أنه قد تم الحصول على أيسومر بارا -Para أكثر مما هو عليه عند الدرجة 0°C .

TABLE 2

Group present on the ring	Composition of the product		
	% *ortho-*	% *meta-*	% *para-*
F	12.4	trace	87.6
Cl	30.1	trace	69.9
Br	37.6	trace	62.4
I	41.1	trace	58.7
CH_3	58.8	4.4	36.8
CH_2Cl	40.9	4.2	54.9
$CHCl_2$	23.3	38.8	42.9
CCl_3	6.8	64.5	28.7
$COOC_2H_5$	28.3	68.4	3.3
COOH	18.5	80.2	1.3
NO_2	6.4	93.2	0.25

أعطى كل من هولمان وأرنيد (Arend) بيانات مفصلة أكثر ، موضحاً أثر درجة الحرارة على تركيب المنتج المستحصل عليه في عملية النيترة الأحادية للتولوين بمزيج من حموض النتريك والكبريت (الجدول 3) .

كما وتم الحصول عى نتائج مشابهة في عملية نيترة كلوروبنزين وذلك كما هو موضح في الجدول (4) .

TABLE 3

Temperature, °C	Composition of the product		
	% *ortho-*	% *para-*	% *meta-*
−30	55.6	41.7	2.7
0	56.0	40.9	3.1
+30	56.9	39.9	3.2
+60	57.5	38.5	4.0

الجدول (4)

درجة الحرارة °C	تركيب	المنتج

	أورثو %	بارا %
°0	30.1	69.9
°30–	26.9	73.1

وأما بالنسبة للنفتالين ، فقد وجد Pictet أن النيترة عند درجات حرارة تتراوح من –50 إلى –C°60 تؤدي على الأغلب إلى تشكل 1 ، 5– ثاني نيترو نفتالين مع كمية معينة من أيسومر 1 ، 3 ، بينما عند درجات حرارة أعلى من 20 °C يتشكل 1 ، 5 ثاني نيترو نفتالين مع الأيسومر 1 ، 8 .

وقد طبق كل من Brafield و B.Jones موازنة Arrehenius على تفاعل العديد من مشتقات البنزين المستبدلة بواسطة مجموعة النيترو (أو بواسطة الكلور) عند درجات حرارة مختلفة :

$$K = \text{n}\,A\text{cxp}\left(\frac{\text{E}}{\text{RT}}\right)$$

حيث لكل أيسومر :

K = ثابت النسبة لتفاعل الاستبدال .

E = طاقة التنشيط .

A = مطلق المُعامِل لدرجة الحرارة .

T = درجة الحرارة المطلقة .

R = ثابت الغاز .

n = عدد مرات الاستبدال المكافئة الممكنة (مثال : في عملية تحويل مشتق مستبدل أحادي إلى مشتق مستبدل ثنائي – أورثو n = 2 ، وإلى مشتق مستبدل ثنائي meta ، n = 2 وإلى مشتق ثنائي مستبدل para ، n = 1) .

إن عدد الأيسومرات المتشكلة في تفاعل الاستبدال عند درجة حرارة معطاة يمكن حسابها إذا كان تركيب منتج الاستبدال المستحصل عليه عند درجة حرارة مختلفة معروفاً .

إن طريقة وإجراء Bradfield و B.Jones قد استخدمت فيما بعد من قبلW.Jones و Russel وطبقوها على تجاربهم واختباراتهم حول نيترة التولوين (وعملهم هذا سوف يدرس لاحقاً) أما النتائج التي توصلوا إليها فإنها تؤسس لقاعدة تقول :

أن درجة حرارة النيترة المنخفضة تسبب زيادة في كمية نيترو تولوين para المشكل وتقلل من كميات الأورثو والميتا ortho والـ meta .

إن طبيعة وتركيب عامل النيترة يؤثر بشكل جلي وواضح على تركيب نواتج النيترة . وقد أشار كل من Noelting و Forel إن الزيادة في تركيز HNO_3 في مزيج النيترة تزيد من كمية منتج النيترو Para الذي تم إنتاجه وتقديمه . وهكذا فإنه قد تم الحصول في أثناء عملية نيترة التولوين مع مزيج من حمض النتريك وحمض الكبريت على منتج حاوي على 60% من نيترو تولوين بارا ، بينما في أثناء نيترة بحمض النتريك لوحده فإن محتوى أيسومر بارا كان 66 % .

كذلك تفحص Baker وأتباعه تأثير تركيز حمض الكبريت في خلطات النيترة على مشتقات النيترو ميتا للمركبات التالية : بنزألدهيد ، بنزوفينون , وبنزوات الإيثيل ، إن محتوى مشتق meta – nitro يزداد بزيادة حموضة المحلول . فمثلاً في أثناء النيترة بمزيج النيترة الحاوي على 80% من حمض الكبريت ، يكون المردود من نيترو بنزألدهيد ميتا 83.9% . وعندما يتم نيترته بمزيج حاوي على الأوليوم 7.3 % من SO_3 الحر . فإن البنزألدهيد يعطي نيترو ألدهيد ميتا بمردود 90.8 % .

وبالنسبة لـ Baker فإنه يتشكل أيون الأوكسونيوم تحت تأثير حمض الكبريت : مثل :

$$(C_6H_5)(R)C{=}O + H_2SO_4 \rightleftharpoons (C_6H_5)(R)C(OH)(OSO_3H)$$

$$\rightleftharpoons (C_6H_5)(R)C{=}OH^+$$

(29)

وتتوجه مجموعة الأكسونيوم على الأغلب إلى موقع ميتا

TABLE 5

NITRATION OF ANILINE AND ANILIDES

Nitrated compound	Composition of the product		
	% *ortho-*	% *meta-*	% *para-*
With nitric acid			
Aniline nitrate	4	40	56
Acetanilide	42	—	58
Benzanilide	40	—	60
Formanilide	35	—	65
Chloroacetanilide	27	—	73
Oxanilide	15	—	85
	12	—	88
With a solution of 94% nitric acid in the concentrated sulphuric acid			
Aniline	1	49	50
Acetanilide	8	—	92
Benzanilide	7	—	93
Formanilide	6	—	94
Chloroacetanilide	4	—	96
Oxanilide	2	—	98
	2	—	98
With a solution of 80% nitric acid in anhydrous acetic acid			
Aniline	36	—	64
Acetanilide	30	—	70
Benzanilide	28	—	72
Formanilide	26	—	74
Chloroacetanilide	25	—	75
Oxanilide	21	—	79
	16	—	84

ويعتقد كل من Gillespie و Millen أن حمض الكبريت في منتج الإضافة المتوسط يُربط بمجموعة الكربونيل بواسطة رابطة هيدروجين .

$$(C_6H_5)(R)C{=}O\cdots HO{-}SO_3H$$

وقد توصل K.Laver إلى النتائج (المعطاة بالجدول رقم 5) بواسطة نيترة اللأنيلين والأنيلين بحمض النتريك وبخلطات من حموض النتريك والكبريت أو حموض حمض الخل عند الدرجة 20°C لمدة تتجاوز 24 ساعة .

ويمكن أن ندرك من النتائج المشار إليها وكذلك من البيانات المبكرة التي قدمها هولمان وأتباعه أن أسيلة الأنيلين لها تأثير حاسم على توجيه مجموعة النيترو.

وعند نيترة P-Cresol وجد هولمان أنه تتشكل أيسومرات مختلفة وذلك سواء تفاعل P-Cresol لوحده أو كإستير كربونيك .

الجدول (6)

المركب المنترج	تركيب المنتج	
	2% نيترو	3% نيترو
P-Cresol	**كمية ضئيلة**	**يقترب من 100**
P-Cresol carbonate	**96.3**	**3.7**

قارن هولمان البيانات المستحصل عليها من قبل Pictet و Khotinsky في عملية نيترة التولوين مع نترات الأستيل ، مع تلك التي حصل عليها علماء آخرين في أثناء نيترة التولوين بخليط نيترة ملائم . وتصنف النتائج أدناه حسب التالي كما في الجدول (7) .

الجدول (7)

عامل النيترة	تركيب منتج النيترة	
	أورثو %	بارا %
نتريت الأستيل	**88**	**12**
خليط من حمض النتريك والكبريت	**55**	**40**

وقد حدد Martinsen في دراساته عن حركية النيترة تأثير المواد المستبدلة على معدل ونسبة التفاعل . وقد صنف هذه المواد حسب تأثيرهم على معدل ونسبة التفاعل ، بالمقارنة مع تأثير الكلور والذي في بعض الحالات (مقارنة مع الهيدروجين) يمكن أن يقلل ويخفض النسبة ومعدل التفاعل بينما في مواد أخرى فإنه يرفع هذا المعدل :

$$NO_2 > SO_3H > COOH > CL > CH_3 < OCH_3 < OC_2H_5 < OH$$

زيادة معدل التفاعل خفض معدل التفاعل

ومن الضروري والمفيد معرفة أن المواد المستبدلة التي تخفض من معدل ونسبة التفاعل تتوجه باتجاه موقع meta ، بينما المواد التي تزيد المعدل تتوجه نحو مواقع أورثو وبارا ، وهذه القاعدة أكدها Tronov و Ber عندما قام بنيترة المركبات العطرية بحمض النتريك في النيتروبنزين . وقد وجدا عدم وجود علاقة وصلة بين تأثير المادة المستبدلة على معدل التفاعل وفعاليتها التوجيهية . وهذه القاعدة تكون صحيحة بالنسبة للمجموعات ذات فعالية توجيهية قوية (مثل : NO_2 ، CN ، CW_2CN ، C_6H_5 CO) .

وقد أعطى Ingold الترتيب التالي مظهراً ميزات وخواص الفعالية للمواد المستبدلة في عملية نيترة حلقة عطرية :

$$CH_3 > H > F.\ I > CL.\ Br > COOC_2H_5 > SO_3H > NO_2$$

إن تقديم العديد من المجموعات يُزيد من شدة تأثير المواد المستبدلة . ولهذا فقد وجد كل من Tronov و Ber أن الزايلين -o ، -m و -P تتم نيترتها 1.6-1.9 ، و 4.5 - 4.9 و 5.7 - 10.5 مرات بشكل أسرع من التولوين . وبانسبة لـ Ingold ، تتم نيترة بارا ثاني كلورو البنزين بشكل أبطئ من كلورو البنزين .

وقد أورد كل من Westhlimer و Kharasch عدداً من البيانات والمعلومات اللافتة للنظر عن ميزات إخماد وتعطيل الفاعلية الكيماوية لمجموعات النيترو . وهذه البيانات لها علاقة بالحقيقة المعروفة التي تقول أن نيترة التولوين تستمر بشكل أسرع من ثاني نيتروتولوين .

وقام كل من Tronov ، Kamay و Kovalenko بقياس معدل ونسبة النيترة للهيدروكربونات العطرية وهالوجيناتها بمزيج من حموض النتريك وحمض الخل .

والمركبات التي تم فحصها رتبت حسب المعدل المتزايد للنيترة ، والمعدل النسبي معطى بين قوسين مع أخذ (1) بالنسبة للبنزين .

C_6H_5CL (0.15) < C_6H_5Br (0.25) < $C_6H_5CH_2CL$ (0.4) <

m-$CH_3C_6H_4CL$ (0.5) < C_6H_6 (1) P-$CH_3C_6H_4CL$ (1.15) <
O-$CH_3C_6H_4CL$ (1.2) m-xylene (7) < mesitylene (2.5)

إن كـان هنـاك اسـتبدالين علـى الحلقـة الموجهـة لمجموعـة NO_2 إلـى مواقـع مختلفـة ، فإنـه قـد تتشـكل بـالطبع أيسـومرات أكثـر . حلـل هولمـان بشـكل دقيـق المسألة التي تم بواسطتها الحصول على أيسومرات في حالات كهذه . وقد أكد أن مواقعهم أو موقعهم يعتمد على تأثير المجموعات المنفصلة على نسبة ومعدل التفاعل . وقد رتب المجموعات الموجهة أورثو وبارا وذلك حسب معدلات ونسب الاستبدال المتناقصة وذلك حسب التالي :

OH > NH_2 > 1 > Br > CL > CH_3

وفعل الشيء ذاته بالنسبة للمجموعات الموجهة للميتا :

COOH > SO_3H > NO_2

وعند نيترة المركبات العطرية الحاوية على أكثر من مادة مستبدلة ، فإن موقع المجموعة الجديدة الداخلة يمكن التنبؤ به من عدد الأيسومرات المستحصل عليها بواسطة نيترة المركب بواحدة من المواد المستبدلة المأخوذة بشكل منفصل

وقد درس Wibaut هذه المسألة بالتفصيل عند نيترة مركبات كلورو تولوين وقـد وجـد أنـه كـل الأيسـومرات الممكنـة يمكـن أن تتشـكل مـن كلوروتولـوين -o (الصـيغة I) والأشـكال فـي المواقـع المختلفـة تعطـي النسـبة المئويـة للأيسـومرات المرافقـة وبواسـطة نيتـرة كلوروتولـوين -m ، يـتم الحصـول علـى ثلاثـة أيسـومرات (II) وبنيترة كلوروتولوين -P يستحصل على أيسو مريين (III) .

CH3, CL, 20.7, 43.4, 18.9, 17.0 — (I)

CH3, CL, 58.9, 8.8, 32.3 — (II)

CH3, CL, 58, 42 — (III)

من هذه البيانات استطاع Wibaut حساب نسبة معدل الاستبدال المتأثرة بمجموعات CH_3 و Cl وهذه النسبة هي :

$$CH_3 : Cl = 1 : 1.475$$

ومن أجل الحصول على نسبة لمعدلات النيترة وذلك عندما تكون مجموعة CH_3 أو Cl موجودة لوحدها في المركب المنترج ، قام Wibant بنيترة مزيج من تولوين وكلورو البنزين بكمية صغيرة فقط من حمض النتريك المركز . وقد وجد على عكس كل التوقعات التي تستند على الملاحظات السابقة بأنه تتم نيترة التولوين بشكل أسرع من كلورو البنزين . من هذا يجب أن نخلص إلى نتيجة مفادها أن نسبة معدلات النيترة المتأثرة بالمجموعتين الموجودتين معاً تختلف بشكل كامل عن النسبة التي نحصل عليها بسبب وجود مجموعة واحدة فقط في الحلقة . وبأخذ هذا الأمر بعين الاعتبار ، قام هولمان بتحديد أي من الأيسومرات قد تشكل عند نيترة مركبات برومو تولوين . وهذه الحسابات تعتمد على البيانات الاختبارية التالية والتي قدمها هولمان :

1 – نسبة مركبات نيترو تولوين الأيسومرية الناتجة عن نيترة التولوين .

2 – نسبة مركبات برومو نيترو البنزين الأيسومرية الناتجة عن نيترة برومو البنزين .

3 – نسبة معدلات الاستبدال المتأثرة بالبروم ومجموعة الميثيل الموجودة في حلقة البنزين بشكل آني . وهذه النسبة حسبها هولمان من النسب :

(المعطاة من قبل Wibant) 1:1.475 (والمعطاة من قبل هولمان) Cl : Br = 1:0.88 والتي حصل منها على النسبة : $CH_3 : Br = 1:1.3$.

وبما أن التولوين ،عندما تتم نيترته يعطي أيسومرات أورثو و ميتا بالكميات الموضحة في الرسم البياني IV ، وبروموالبنزين في المركبات الموضحة في

الشكل (V) وأما بالنسبة لبروموتولوين بارا فإن الكميات يمكن حسابها ، وهي موضحة في الشكل VI .

CH_3 58.0 3.9 | 37.6 Br | CH_3 58.0 3.9 + 37.6 × 1.3 Br

(IV) (V) (VI)

وهذه النسبة المئوية موضحة في الشكل aVI و الشكل bVI يوضح القيم التي تم التوصل إليها بشكل اختباري ، ويمكن التوصل إلى أنها تختلف بشكل طفيف فقط عن القيم المحسوبة :

CH_3 52.4 47.6 Br | CH_3 56 44 Br

(VI a) (VI b)

ويشير هولمان إلى أن مثل هذا التوافق بين القيم المحسوبة والقيم الاختبارية ليس دائماً هو الحالة السائدة ، كذلك فإن الأمثلة معروفة عن الانحرافات عن قواعد الاستبدال ، وقد لوحظت الانحرافات الواضحة عندما تم تقديمهم مجموعة النيترو إلى مشتقات البنزين بثلاثة مواد مستبدلة مثل : 2−3 ثاني كلورو أسيتانيليد (هولمان وهولندر) .

وقد وجد Lobryde Bruyn أن نيترة كلورو أسيتانيليد بارا وميتا (VII) و (X) قد أعطى النواتج VIII ، IX ، XI .

(30)

VII VIII %59 IX %39

X XI % 56

إنطلاقاً من هذا استنتج هولمان أن نيترة ثاني كلورو أسيتانيليد XII امجموعة النيترو يجب أن يدخل إلى موقع (6) ، ومع ذلك فقد حصل على الاستبدال على الأغلب في الموقع (4) XIII .

أشار Vorozhtsov إلى أن نيترة نيترو أسيتانيليد ميتا (XIV) كمثال عن عدم التماسك بين النتائج المستحصل عليها والنتائج التي تم التنبؤ بها :

XIV XV %50 XVI %30 XVII % 6

إن الصفة المميزة للتفاعل هي نقص كامل للتوجيه أورثو نحو مجموعة النيترو ، ولكن هذا الأمر يعتبر حالة معقدة للنيترة حسب التقديم والترتيب الذي أعطاه Bamberger كما سندرس لاحقا .

كذلك قد اعطى هولمان مثالاً عن الشذوذ في عملية نيترو كلورو 2 ، 3 ثاني نيترو البنزين XVIII ، وبدلاً من أن تكون المجموعة النيترو الثالثة التي تدخل إلى المواقع 4 و 6 وذلك حسبما هو متوقع ، ومتماسكة مع التأثير الموجه لـ Cl وواحدة من مجموعات NO_2 فقد حصل على المركب XIX بمجموعة نيترو الثالثة في الموقع (O) .

CL, NO_2, NO_2 → NO_2 . CL, NO_2, NO_2 (33)

XVIII XIX

ومن بين كل الأبحاث والدراسات التي جرت مؤخراً فقد كانت تجارب Hammond و Modic و Hedgge الأهم والتي تستوجب اهتماماً خاصاً، لأنها توضح تأثير الواسطة على التوجيه عند نيترة 2،5 ثنائي كلورو و 2،5 ثنائي – برومو – نتروالبنزين وتحدث عملية الاستبدال إلى داخل المواقع الثلاثة الحرة وتتشكل المشتقات أورثو ، بارا ، ميتا إلى مجموعة النيترو . إن الناتج من مشتق أورثو قد يختلف ويتنوع من 11.0 إلى 35.0% بينما يصل المردود من مشتق ميتا إلى 45% وتعتمد الكميات من الأيسومرات المختلفة على ناتج النيترة ، فمثلاً في عملية نيترة 2،5 ثاني كلورونيترو البنزين ، وتم إيضاح النتائج المستحصل عليها في الجدول 8 . والاتجاه الحديث لقواعد الاستبدال يتألف من التقديرات المدارية الجزيئية . وقد درس عدد من العلماء الاستبدال مع مجموعة النيترو في مشتقات البنزين الحاوية على المواد المستبدلة الموجهة – أورثو – بارا ، وذلك

عندما يستخدم كل من حمض النتريك مع بلا ماء حمض الخل . وقد أدت التجارب إلى خلاصة مفادها أن استبدال الماء في خلطات النيترة بواسطة بلا ماء حمض الخل يعطي زيادة في نسبة أيسومرات أورثو وبارا . وهذا ما لوحظ في نيترة أسيتانيليد (هولمان هيرتوغ Hertogs و Vandr Linden) ، ونيترة بروبيونانيليد Propionanilide (Arnall) ، ونيترة الأنيسول (Griffiths ، Walkey Watson , Halverson و Melander) إلا أن الأثر كان أقل عندما تمت نيترة التولوين (هولمان) .

الجدول 8

النيترة في الدرجة 100 م^0 مع :	أورثو %	ميتا %	بارا %
حمض الكبريت المدخن ونترات الصوديوم 6 %	14.5	53.0	32.5
حمض الكبريت 96.2 % ونترات الصوديوم 6 %	21.4	50.8	27.7
حمض الكبريت 96.2 % ونترات الصوديوم 15 %	35.0	45.7	19.3
حمض النتريك 60 % مع حمض بيركلور 2 %	33.1	45.7	21.1

ومؤخراً قام Paul بنيترة الكلورو برومو البنزين بمحلول من حمض النتريك في بلا ماء حمض الخل مع إضافة كمية حفازة من حمض الكبريت . وقد كانت النتائج معاكسة لتلك التي سجلت قبل ذلك ، إذا أن النسبة لأيسومر بارا كانت أعلى مما هي عليه في الأمثلة المعطاة عن النيترة بـ90% من حمض النتريك ، مثل : بلا ماء حمض الخل الحاوي على 2 M HNO_3 و 0.04 M H_2SO_4 ينترج كلورو البنزين ليعطي مردود من كلورو نيترو البنزين -o و -p بنسبة 90:10 . وعندما استخدمت نسبة 90% من حمض النتريك لوحده ، حصل هولمان و Bruyn على الأيسومرات بنسبة 70:30 . وقد أعطى برومو البنزين الأشكال 27 .25 و 38 . 62 .

وبالنسبة لـ Paul فإن النتائج تعتمد على عزم ذي قطبين :

(1) الاستبدال القريب للحلقة (التي تسبق النيترة) .

(2) المذيب (مثل بلا ماء حمض الخل) .

TABLE 9

RELATIVE REACTIVITY TOWARDS NITRATION

Compound	Relative reactivity		
	ortho	*meta*	*para*
$C_6H_5 \cdot H$	1	1	1
$C_6H_5 \cdot CH_3$	43	3	55
$C_6H_5 \cdot COOC_2H_5$	0.0026	0.0079	0.0009
$C_6H_5 \cdot Cl$	0.030	0.000	0.139
$C_6H_5 \cdot Br$	0.037	0.000	0.106

ومن بين البحوث الأخرى ، هناك الدراسات التي أجراها Ingold وأتباعه والتي تعتبر ذات أهمية ، فقد قاموا بتحديد الفعالية النسبية للمواقع أورثو ، بارا وميتا في العديد من مركبات البنزين المستبدلة ، وتم تحديد المعدلات النسبية للنيترة في التجارب التي تم فيها نيترة البنزين ومشتق البنزين المستبدل سوية ، وقد استخدمت في هذه التجارب كمية غير كافية من حمض النتريك والكميات النسبية من المنتجات : $C_6H_5NO_2$ و$X.C_6H_4.NO_2$ أعطت المعدلات النسبية لنيترة البنزين و $C_6H_5.X$. وعندما تتحد هذه النتائج مع الكميات النسبية للأيسومرات المتشكلة -m و P ، فإنه من الممكن التوصل إلى الأشكال التي تمثل الفعالية النسبية لكل واحد من مواقع الاستبدال الممكنة (الجدول 9) .

تظهر النتائج أن مجموعة الميثيل هي مجموعة موجهة مطابقة أورثو – بارا. والفعالية النسبية لكل المواقع الثلاثة أعظم من فعالية البنزين . وهذا يتوافق مع التأثير الصاد للإلكترون لمجموعة الميثيل . كما أن مجموعة الاستير تقلل من فعالية المواقع الثلاثة ، وخاصة مواقع أورثو وبارا ، وذلك وفقاً للتأثير الجاذب – الإلكتروني للمجموعة .

وبالاعتماد على هذه التجارب ، يمكن الوصول إلى نتيجة وخلاصة تقول أن النيترة ليست فقط تفاعلاً حساساً للتركيز الإلكتروني ، لأن توجيه المنتج يتم

ضبطه والتحكم به بواسطة الفعالية المختارة والمنقاة وبتعطيل الفاعلية الكيماوية لمواقع الاستبدال المتنوعة .

كذلك فحص Ingold التأثير الموجه للمجموعة المشحونة إيجابياً ($-N(CH_3)_3^{\oplus}$) وفي عملية النيترة ، تتوجه هذه المجموعة إلى داخل موقع meta ، وعندما تُفصل الشحنة الموجبة بواسطة مجموعات $(CH_2)n$ ، فإن كمية المنتج المستبدل meta تنخفض بشكل سريع بينما تزداد n : وهكذا يكون لدينا :

$C_6H_5N(CH_3)_3$	%100 ***meta***
$C6H5CH_2N(CH_3)_3$	% 88
$C6H5CH2CH_2N(CH_3)_3$	% 19
$C6H5CH2CH2CH_2N(CH_3)_3$	% 5

وبالمثل فإن القوة الموجهة meta لمجموعة النيترو تقل بسرعة وذلك عندما تنفصل عن الحلقة :

$C6H5NO_2$	% 93 ***meta***
$C6H5CH_2NO_2$	% 67
$C6H5CH2CH_2NO_2$	% 13

وجد كل من OGATA و Tsuchida في عام 1956 أن الفعالية الموجهة لمجموعة النيترو قد تختلف وتتغير جزئياً بوجود الأيونات الزئبقية ، وهكذا يتم الحصول من نيترو البنزين على كميات لا بأس بها من ثاني نيترو البنزين -o مع ثاني نيترو البنزين -m .

$$C_6H_5NO_2 \xrightarrow[Hg^{+2}]{HNO_2} o\text{-}C_6H_4(NO_2)_2 + m\text{-}C_6H_4(NO_2)_2(34)$$

%26 %24

وهناك عمليات استبدال شاذة ومخالفة للقاعدة تتم تحت تأثير المواد المستبدلة الموجودة على الحلقة وهي كذلك أمثلة معروفة .

وهكذا وجد كل من Kym و Ratner أن بنزإليدازولون (XX) يتم نيترته بسهولة إلى مشتق 5 ، 6 ثاني النيترو XII .

(XX) (XXI)

(32)

(XXII)

ووفقاً للتجارب التي أجراها Efros و Yeltsov ، فإن المركب المستحصل عليه قد يخضع لعملية نيترة إضافية أخرى متحولاً لمشتق رباعي نيترو XXII الحاوي على كل مجموعات النيترو والمتوضعة بالقرب من بعضها البعض .

ويجب الانتباه إلى أنه نتيجة التقدم في مجال الفصل الكروماتوغرافي (بالامتزاز في طبقات مختلفة التلون) ، فمن الممكن الآن فصل وتحديد مكونات الخلطات المعقدة والتي سابقاً كانت أمراً فيه بعض الصعوبة ، ولذلك يبدو أنه من المرغوب فيه ، أن تفحص ثانية بعض البيانات الموجودة عن تركيب منتجات النيترة ، وخاصة تلك المستحصل عليها نتيجة دراسات سابقة مبكرة وذلك باستخدام التقنيات الحديثة والمعاصرة .

ويجدر الذكر إلى حقيقة مفادها أن التأثير الموجه لمجموعة النيترو في التفاعلات النووية nucleophil والجوهرية عادة ما يختلف عن التأثير في التفاعلات الصوتية الكهربائية (الحساسة للتركيز الإلكتروني) ويحل التوجيه أورثو وبارا محل التوجيه ميتا ، ويشار إلى الملاحظات المرافقة في الفصول التي تتحدث عن عمليات لاستبدال الجوهرية والـ nucleophil لمركبات النيترو وقد قدم dclaMare و Ridd وصفاً شاملاً للنيترة العطرية واتجاهاً حديثاً متطوراً لقواعد الإستبدال .

3 . التفاعلات الجانبية في عملية النيترة

دائماً يترافق تفاعل النيترة بتفاعلات جانبية والتي تعتمد على عوام مختلفة ومتعددة مثل طبيعة المادة المرغوب نيترتها ، تركيب حمض النيترة ، وشروط النيترة العامة وهكذا فإن تفاعلات الأكسدة التي تحدث مع تفاعل النيترة تكون قوية بشكل خاص وذلك كلما كانت الحلقة العطرية عرضة لمثل هذا التفاعل : مثل (أكسدة الفينول إلى حمض أوكساليك ، أكسدة مجموعات الميثيل في البنزين المشابهة التركيب لهيدروكسي الميثيل ومجموعة كربوكسيل ، أكسدة النفتالين إلى حمض فثاليك ..... إلخ) . وحسب رأي Nightale (فإن تأثير ومفعول حمض النتريك المركز على Polyalkyl benzene (d = 1.5) تؤدي إلى أكسدة مجموعة الألكيل لتعطي الكحول ومن المحتمل النتريت كذلك مثل :

Br, CH_3, CH_3, CH_3, CH_3, CH_3 → [Br, CH_3, CH_3, CH_3, CH_2OH, CH_3] → Br, CH_3, CH_3, CH_3, CH_2ONO_2, CH_3

(36)

والنويات العطرية غير المستبدلة بمجموعة النيترو تؤكد كذلك وبسهولة لتشكل الفينولات . وهذا هو السبب وراء وجود كميات معينة من نيترو فينول عندما تتم نيترة البنزين إلى نيترو بنزين وكميات محددة من النتروكريزولاتnitrocresols عند نيترة التولوين .

وبما أن مجموعة الفينوليك المنتجة بهذا الشكل ، تعزز إنتاج وتقديم مجموعات النيترو ، فإن عدد الأخير قد يكون كبيراً نسبياً .

وهكذا فإنه في أثناء نيترة النفتالين إلى نيترو نفتالين ، يتشكل 0.5 – 3.5% من 2 ، 4 ثاني نيترو -a نفتول (Sponagel و Ficrz-Darid) . وقد وجد Titov أن ثنائي نيتروفينول وحمض البكريك في النواتج يكون ناتجاً عن نيترة البنزين trinitro-m-cresd في منتجات نيترة التولوين وثلاثي نيترو -m كلورو الفينول في نواتج نيترة كلورو البنزين .

ويعتقد Titov أن مركبات الفينول تتشكل عن هيدروكربونات تحت تأثير أيون النتروزيل nitrosyl NO^+ ، ويتشكل مركب نيتروزو أولاً والذي يخضع فيما بعد لإعادة ترتيب :

NO → NOH (⊕) —$+H_2O$→ NOH (H, OH) → (37)

NHOH (OH) —NO_2+ HNO_3→ NO_2 (OH) → NO_2, O_2N, NO_2 (OH)

كما واقترح Titov آلية للأكسدة والتي تعمل من خلال تشكل نتريت الأريل والذي يكون نتيجة لربط NO^{+} من خلال ذرة الأكسجين :

$$Ar-H + O=N^{+}=O \longrightarrow Ar-O-N=O + H^{+} \qquad (38\ \text{أ})$$

$$Ar-O-N=O + H^{+} \longrightarrow Ar-OH + NO^{+} \qquad (38\ \text{ب})$$

وهناك فرضية مشابهة اقترحها Bennett في عام 1945 .

عملية التفكك للجزيء التي تتبع عملية الأكسدة قد تؤدي إلى تشكل مركبات أليفاتية منيترة مثل : رباعي نيترو ميثان وكلورو البكرين في عمليات نيترة التولوين أو كلورو البنزين .

وقد تترافق عملية النيترة بعملية أيسومرة والتي بدورها قد تؤدي إلى تفاعلات معقدة متنوعة . وكنتيجة فإن تشكل مثل هذه المنتجات : CO_2 ، CO ، NH_3 . مثل هذه التفاعلات تكون ملحوظة في عملية نيترة الفينولات . وقد شرح آلية هذه التفاعلات Seyevetz حسب مايلي : يخضع الفينول للنترتة تحت تأثير حمض النيتروز الموجود في الحمض المنترِج . تتم أسومرة نيتروز الفينول إلى أوكسيم الكوينون والذي يتأكسد عند الروابط المضاعفة ليشكل mesoxalic والأوكسيم الخاص به .

(39)

OH, HNO$_2$ → OH / NO → O / NOH → HOOC–C(=O)–COOH ; HOOC–C(=NOH)–COOH

يتفكك الأوكسيد معطياً سيانيد الهيدروجين .

$$HOOC-C(=NOH)-COOH \longrightarrow 2CO_2 + H_2O + HCN$$

وكما هو معروف فإن سيانيد الهيدروجين يتحلمه ليشكل حمض الفورميك والأمونيا ، وحمض الفورميك يتفكك في الحمض المركز مع انبعاث CO .

$$HCN \longrightarrow HCOOH + NH_3$$

$$HCOOH \xrightarrow{H_2SO_4} H_2O + CO$$

وإذا ما شُغل موقع Para بنويات الفينول ، فإن أوكسيم الكوينون -o يتشكل ويستمر التفاعل بطريقة مماثلة ، ولكن مع تشك حمض الأكساليك وأوكسيد حمض ثاني أوكسي سكسينيك والذي يتفكك فيما بعد ، فإنه يعطي HCN :

(40)

OH, R (phenol) $\longrightarrow$ OH, NO, R $\longrightarrow$ O, NOH, R $\longrightarrow$

$$HOOC-C(=O)-C(=NOH)-COOH \longrightarrow HOOC-C(=O)-C(=NOH)-COOH$$

+ HOOC–COOH

+ نواتج الأكسدة للألكيل R $\longrightarrow 2CO_2 + CO + H_2O + HCN$

وبشكل مماثل فإن نيترة ثاني ميثيل الأنيلين يعطي مشتق نيتروزو -p والذي يخضع لتفاعلات مشابهة ، وذلك ليشكل HCN .

وحسب رأي Seyewetz ليس فقط الفينولات التي تخضع لمثل هذا التفاعل في عملية النيترة وهذا الرأي يعتمد على ملاحظة Graber,s التي تقول أن نيترو نفتالين تتم أيسومرته إلى نيتروزو نفتول تحت تأثير حمض الكبريت المدخن :

(41)

(42)

وعلى هذا الأساس يفترض Seyewetz أن كل مركبات النيترو بموقع أورثو أو بارا الحرة يمكن أن تتم أيسومرته بالطريقة التالية :

(43)

وفي الواقع وجد Pascal أنه في الحمض التالف عن نيترة نفتالين إلى ثنائي نيترو نفتالين ، يصل محتوى NH_3 إلى ما يفوق 0.001 – 0.002% وذلك بالاعتماد على النفتالين المستخدم من أجل النيترة .

شرح Titov التفاعل كنتيجة لتفاعل مركبات نيتروزو مع NO :

$$xC_6H_4N{=}O + 2NO \longrightarrow xC_6H_4N{=}O \cdots O{=}O \cdots N{=}O \longrightarrow$$

$$x{-}C_6H_4{-}N_2NO_3 \ (I) \longrightarrow x{-}C_6H_4{-}OH \ (II)$$

(I) (II)

وخلال نيترة المركبات العطرية تتشكل كمية معينة من المركبات ديازو كنواتج ثانوية ، وهذا ما ورد لأول مرة عن Weselsky في عام 1875 في حالة نيترة الفينولات بثاني أكسيد النيتروجين وفي حالة نيترة هيدروكربونات العطرية التي تحدث عنها كل من Titov و Baryshnikova .

إن مركب ديازو (I) يمكن أن ينتقل ويتحول إلى فينول (II) وفي بعض الحالات الاختبارية يمكن للهيدروكربونات العطرية وخاصة تلك مع السلاسل الجانبية الإلكيلية أن تشكل نواتج ثانوية ذات لون غامق ، وهو على الأغلب بني مائل للأحمر ، وذلك عند النيترة . وتتشكل هذه المركبات عندما تكون كمية حمض النيترة غير دقيقة . والزيادة من خليط النيترة فوق الكمية النظرية تمنع تشكل مثل هذه النواتج .

وحسب رأي Battegay فإن البنزين يمكن أن يعطي مواداً ملونة بلون غامق بوجود ثاني أكسيد النيتروجين وحمض الكبريت ، وأعطى الصيغة العامة التالية التي تعبر عن وجود منتج معقد : $(C_6H_6)_x(ONOSO_3H)_y(H_2SO_4)_Z$

وأكد كل من Orlova و Romanova أن التولوين يعطي مركبا معقداً ذو لون غامق مكون مما يلي : $C_6H_5CH_3.2ONOSO_3H.3H_2SO_4$

وفيما يلي نورد العوامل التي تساعد في تشكل المركب المعقد :

درجة الحرارة العالية , والمحتوى العالي لأكسيد النيتروجين في مزيج النيترة . إلا أنه لا يمكن تخريب هذا المركب بواسطة زيادة من حمض النتريك وذلك عندما يكون تركيز مزيج النيترة عالياً بحيث نيترو تولوين عن هذا التخريب . وإن كانت كمية حمض النتريك منخفضة جداً فإن المركب يكون عرضة للتفكك مع انبعاث الدخان وتشكل مادة قارية والتي تكون ناتجة عن كل من : النيترة والأكسدة .

الفصل الثالث

عوامل النترجة , وطرق مختلفة نادراً ما تستخدم وتطبق

إن النترجة بحمض النتريك المركز أو خليطه مع حمض الكبريت قد تحدثنا عنه مسبقاً وسوف نعطي لاحقاً في هذه الفصول التالية أمثلة تتعلق بتحضير مركبات النترو .

وطرق النترجة التي نادراً ما تستخدم والتي تم تطبيقها حديثاً أو سوف أنها تطبق في المستقبل مذكورة كذلك في هذا الفصل .

وطرق النترجة هذه معينة بكل من : استخدام وتطبيق عوامل نترجة أقل شيوعاً وبمواد نترجة التي لا تعطي نواتج ذات أهمية كبيرة (وذلك في الوقت الحاضر على الأقل) وكمثال عما ذكرنا سابقاً هناك نترجة الأوليفينات والأستيلين .

1 . نترجة الألكينات والألكيينات بحمض النيتريك المركز :

الألكينات : هي فئة المركبات الهيدروكربونية الدهنية غير المشبعة .

الأكيين : شق هيدروكربوني ثنائي التكافؤ .

هناك أمثلة عن نترجة الأوليفينات وقد ذكرت في هذا الفصل وهي تعالج مشكلة مسألة إضافة جزيء من حمض النيتريك إلى الرابطة المضاعفة ، بالإضافة إلى إضافة HNO_3 المركز إلى الأوليفينات ، فإنه هناك إمكانية للنترجة حقيقية للأوليفينات من خلال الاستبدال الحساس للتركيز الألكتروني لتعطي نترو أوليفينات . وقد حصل ، بشكل مبكر في 1839 ، E.simon عند النترجة الحذرة للستيرين ، على " نترو ستيرين " والذي حسب رأي Alekseyeve ثبت أنه نترو ستيرين . كذلك وجد Lipp في عام 1913 أن تأثير حمض النتروز على الكمفين يؤدي إلى تشكل نترو كمفين مع نواتج الإضافة . وفي عام 1878 وجد Haitinger أن نترجة أيزو بوتيلين بحمض النيتريك اللامائي يؤدي إلى منتجات

متعددة ومن بينها هناك نترو إيزو بوتيلين $(CH_3)C_2 = CHNO_2$ بمردود 10 % .

وقد أكد كل من Michael و Carlson أنه مع حمض النيتريك المدخن يعطي ثلاثي ميثيلين بوتلين -2 الميثيل -2 نترو -3 البلوري وبمردود 20 % .

$$(CH_3)_2C=C(NO_2)CH_3$$

وقد تفحص مؤخراً كل من Petrov و Bulygina وبالتفصيل الشروط التي يمكن من خلالها نترجة الأوليفينات وقد وجدا أن النواتج الجيدة يمكن الحصول عليها بحمض النيتريك المركز الذي يتفاعل مع أوليفينات عند الدرجة 60°م ومع حمض النيتريك الأقل تركيزاً عند درجة حرارة أعلى بقليل أي 80−90°م . كذلك فإن النترجة ممكنة بـ 20 % من حمض النيتريك الحاوي على ثاني أكسيد نتريك وذلك عندما يتفاعل عند الدرجة 70°م .

ومن المحتمل ، حسب نظرية Titove أن يكون ثاني أكسيد النيتريك هو عامل النترجة بينما يكون دور حمض النيتريك هو إعادة جذر NO_2 . إن منهج وطريقة التفاعل بين الأستيلين وحمض النيتريك معقد وصعب جداً .

وبإمرار الأستيلين عبر حمض النيتريك المدخن في درجة حرارة عادية ، حصل كل من Baaschierie في عام 1901 و Mascareui و Testoni في عام 1902 ، بالإضافة إلى نتروفورم $CH(NO_2)_3$ على مركبين بلوريين آخرين : وهما حمض $C_4H_3O_3N$ والانفجاري $C_4H_2O_7H_6$. والتفحص الكامل والشامل لهذه المواد قد أجراه Quilico و Freri وقد نشر ما بين عامي 1929−1932 . وقد تعرفا على هذه المركبات وأكدا أنها كلها هي مشتقات isoxazole وقد أوضحا بنية كل منها وآلية تشكلها .

وفيما يلي نورد المنهج الذي قدمه Quilico و Quilico و Simonetta معاً في عام 1946 . وهذا المنهج مرتبط بشكل وثيق بالتفسير الذي قدمه Wieland عن تشكل حمض فولمينك من الإيثانول ، وحمض النيتريك ونترات الزئبق mercuric nitrate :

$$CH\equiv CH \xrightarrow{HNO_3} \underset{(I)}{CH_2NO_2-CHO} \xrightarrow[HNO_3]{HNO_2} \underset{(II)}{O_2N-C(=NOH)-COOH} \xrightarrow{-HNO_2} \underset{(III)}{C(\equiv N\rightarrow O)-COOH}$$

$$\underset{(III)}{} \xrightarrow{CH\equiv CH} \underset{(IV)}{\text{CH=C(COOH)-N-O-CH= (isoxazole ring)}}$$

$$\underset{(II)}{O_2N-C(=NOH)-COOH} \xrightarrow{-CO_2} O_2N-CH=NOH \xrightarrow{-HNO_2} \underset{(V)}{HC\equiv N\rightarrow O}$$

وهنا يتشكل حمض إيزوكسازول – حمض كربوكسيلك -3 (IV) وهو المنتج الأساسي للتفاعل من أوكسيد النيتريك (III) وذلك عند إضافة الإستيلين إليه .

ويمكن تمثيل تشكل نتروفورم حسب نظرية Quilico حسب التالي :

$$CH_2NO_2-CHO \xrightarrow{HNO_3} C(NO_2)_3-COOH \xrightarrow{-CO_2} CH(NO_2)_3 \quad (2)$$

$$O_2NCH=NOH \xrightarrow{HNO_3} O_2N-C(=NOH)-NO_2 \longrightarrow CH(NO_2)_3 \quad (3)$$

ويمكن أن تؤدي خسارة CO_2 مباشرة من المركب الثالث (III) إلى تشكل حمض فولمينيك (V) والذي حسب منهج Wieland سوف يأخذ أساسه (مصدره) من (II) من خلال خسارة وفقدان CO_2 و HNO_2 .

وبوجود نترات الزئبق ، يتم الحصول على مردود عالي من رباعي نترو ميثان وذلك من خلال التشكل الوسيطي لنتروفورم .

وفي عام 1946 ظهر دعم ومساندة اختبارية وعملية لهذا النمط من تشكل مشتق إيزوكسازول (IV) وقدم هذا الدعم الاختباري Quilico و Simonetta وقد حصلا على (V) من الأستيلين وإستير الإيثيل لـ (II) المتفاعل عند درجة حرارة الغرفة في محلول حمض النيتريك ، ويتشكل 3-3Diisoxazoly Lketone (IX) بطريقة مشابهة من الأستيلين والأسيتون وحمض النيتريك وذلك حسب رأي Quilico و Freri و Simonetta .

$$CH_3-CO-CH_3 \xrightarrow[HNO_3]{HNO_2} CH_3-CO-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-NO_2 \xrightarrow{-HNO_2}$$

$$CH_3-CO-\underset{\underset{N\rightarrow O}{\|\|}}{C} \longrightarrow CH\equiv CH \longrightarrow (VI)$$

$$CH_3-CO-(\text{isoxazolyl}) \xrightarrow[HNO_3]{HNO_2} O_2N-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-CO-(\text{isoxazolyl}) \xrightarrow{-HNO_2}$$

$$\underset{\underset{N\rightarrow O}{\|\|}}{C}-CO-(\text{isoxazolyl})\ (VII) \xrightarrow{CH\equiv CH} (\text{isoxazolyl})-CO-(\text{isoxazolyl})$$

$$(VII) \longrightarrow (\text{isoxazolyl})-CO-(\text{furoxan: } N,\ N\rightarrow O)-CO-(\text{isoxazolyl})$$

(X) (VIII) (IX)

إن حمض نتروليك الميثيل الأستيل (VI) هو المنتج الأكثر شيوعاً لتفاعل HNO_3 على الأسيتون وبعد فقدان HNO_2 يتكاثف مع الأستيلين ليعطي acetylisoxazole (VII) . ومن خلال نفس المنهج للتفاعلات ، يتشكل IX كما أن تشكل مركب مزدوج الصيغة الجزيئية لأكسيد النتريل VIII يعطي diisoxazoylfuroxane(x) . إن كل مشتقات isoxazole المشكلة من الأستيلين تعود للسلسلة المستبدلة الأحادية (Quilico) . وعند تشكل مشتقات Furoxane انظر كذلك ما قام به Wieland عن مفعول وتأثير N_2O_3 على المركبات غير المشبعة .

2 . النترجة بحمض النيتريك المخفف :

قام Konovalov بنترجة هيدروكربونات الأليفاتية في أنابيب مغلقة ومحكمة السد عند الدرجة 120 130°م وذلك باستخدام حمض النيتريك المخفف ذو التركيز 6.5 – 19% .

وقد حصل من هيدروكربونات العادية على مركبات النترو الثانوية بمردود يتراوح من 40 % (2– نتروهكسان من الهكسان) إلى 49 – 50 % (2 نترو أوكتان من الأوكتان) . والهيدروكربونات العطرية الحاوية على مجموعة مستبدلة أليفاتية عندما تتم نترجتها تحت نفس الشروط تعطي مشتقات النترو بمجموعة في السلسلة الجانبية ، فمثلاً : إيثيل البنزين عندما تتم نترجته بـ 12.5% من حمض النيتريك عند الدرجة 105 – 108°م يعطي فينيل نترو الإيثان بمردود 44 % . إن المردود الأعظمي يستحصل عليه مع نسبة 13 % من الحمض . ويمكن كذلك نترجة هيدروكربونات بولي ميثيلينك – الحلقية ، cyclo-poly methylenichydrocarbon بحمض النيتريك المخفف .

وقد قام كل من Grundman و Haldenwanger بنترجة الهكسان الحلقي بحمض النيتريك (34 % من HNO) عند الدرجة 122°م تحت ضغط جوي يبلغ

"4" . وينتج عن ذلك نترهكسان الحلقي و gem-dinitrocydo hexane (بدرجة انصهار 218°م) .

NO_2 NO_2

(I)

إن الهيدروكربونات العطرية مثل : البنزين ، لا تتم نترجتها بحمض النيتريك المخفف ، وعلى النقيض من ذلك ، فإنه يمكن نترجة الأوليفينات إلى نترو أوليفينات بواسطة نسبة 12.5% من حمض النيتريك وذلك كما أوضح Konovalove .

يتم نترجة الكربون الرباعي ($>$CH) بسهولة كبيرة والكربون الثانوي ($-CH_2$) ببعض الصعوبة والكربون الأولي ($-CH_3$) بصعوبة كبيرة – ونواتج الأكسدة مثل الحموض تتشكل مع مركبات النترو . وهذه الدراسات التقليدية قد تابعها Markovnikov في عام 1898 و Nametkin في عام 1908 . والخلاصات والنتائج التي توصل إليها Nametkin :

1 – ضمن حدود معينة لا يعتمد مردود النترجة على تركيز حمض النيتريك بل على كمية الحمض فمثلاً نفس المردود يستحصل عليه بـ 47.5% من حمض النيتريك (الوزن النوعي 1.3) مقارنة مع 13.5% من حمض النيتريك (الوزن النوعي 1.075) .

2 – إن معدل ونسبة النترجة يعتمد على درجة الحرارة ، الضغط وتركيز الحمض وكلما كانت درجة الحرارة أعلى وكذلك الضغط وكلما كان الحمض أقوى ، كلما كان معدل ونسبة التفاعل أعلى .

3 – إن كمية حمض النيتريك المستخدمة من أجل النترجة تؤثر على اتجاه التفاعل . فالمعالجة الطويلة مع كمية زائدة من حمض النيتريك عند

درجة حرارة مرتفعة يعزز تشكل منتجات ونواتج الأكسدة ، ويبرز Nametkin آلية النترجة حسب التالي :

$$RHCH_2 + O \rightleftharpoons \underset{\underset{OH}{|}}{N} \rightarrow O \longrightarrow RCH{=}N{\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow OH}} + H_2O \qquad (5)$$

$$\downarrow RCH_2NO_2$$

$$R_2CH_2 + O{=}\underset{\underset{OH}{\downarrow}}{N} \rightarrow O \longrightarrow R_2C{=}N{\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow OH}} + H_2O$$

$$\downarrow RCH_2NO_2 \qquad (6)$$

ويعتقد هذا العالم أن صيغ المتغير مع رابطة C=N- يستحصل عليها كمواد وسيطية ولاحقاً تتم أيسومرتها لتشكل مركبات النترو .

ويمكن نترجة الفينولات بحمض النيتريك المخفف جداً ولهذا فقد أكد كل من Hopper Cummin و Wheeler أن الفينول يمكن له أن يتحول إلى نترو فينول بواسطة 3% من حمض النيتريك ، بينما 4% من الحمض تحول أسيتانيليد الإيثيل والميثيل إلى مشتقات ثاني النترو المرافقة . وفي عام 1958 وجد Urbanski أن هيدروكسي كوينولين 8 يمكن له أن يتحول إلى مركب ثنائي النترو 5 ، 7 وذالك بواسطة الغلي بـ 8% من حمض النيتريك ومؤخراً وجد مع Kutkiewicz أن نفس النتائج يمكن الحصول عليها بواسطة الغلي المطوّل مع حمض النيتريك ذو التراكيز المنخفضة 0.5% إلا أن التفاعل قد حدث فقط بعد فترة تحريض (تأثير) محددة والتي انتهت بانبعاث لأدخنة النتروز . وعندما أضيف $NaNO_2$ إلى حمض النيتريك بدأ التفاعل في الحال وقد أدت نترجة 8− هيدروكسي 5− نتروزو كوينولين بسهولة إلى تشكل نفس منتج النترجة ولكن بدون فترة تحريض (تأثير) . إن إنتاج وتقديم مجموعة النترو o- يمكن إيضاحه

وشرحه بسهولة بواسطة النترتة لـ 8− هيدروكسي كوينولين في موقع "5" والأكسدة اللاحقة لمركب النتروزو .

ولا يمكن إعطاء تفسير وإيضاح مشابه وذلك بالنظر لآلية تقديم وإنتاج مجموعة نترو ثانوية في موقع (7) وذلك لأن آلية نترجة نترو الفينولات غير معروفة ولا يبدو أن تشكل هيدروكسي 8 ، نترو 5 ونتروزو كوينولين "7" أمراً ممكناً . والنترجة تستمر من خلال تشكل مشتق النتروزو -o فقط .

وقد وجد أن نترو -o- هيدروكسي كوينولين −8 يمكن نترجته بـ 1% من حمض النيتريك وذلك ليعطي 5،7 ثاني النترو و 8 هيدروكسي كوينولين . وهذا يستثني النترجة كخطوة وسيطية وذلك للسبب المعطى أعلاه :

NO

NO_2

N OH

N OH

حمض النيتريك المخفف

N NO_2 OH

N OH

(7)

إن تقديم مجموعة النترو إلى موقع (7) سوف يدعم ويعزز وجهة النظر التي شرحناها مسبقاً والتي تقول أن الأيون NO_2^+ ليس عامل النترجة الوحيد .

وقد وجد Slavinskaya في عام 1057 أنه يمكن نترجة الفينولات إلى -o ، -p و 2،4 ثاني نترو الفينول باستخدام حمض النيتريك المذاب في نترات الإيثيل عند تركيز منخفض 0.5 % من HNO_3 ، ويمكن نترجة الفينول والنفتالين بهذا المحلول لتعطي منتجات أحادية النترو . إن وجود NO_2 كان ضرورياً وجوهرياً من أجل الحصول على النترجة الناجحة عند تركيز منخفض لـ HNO_3 .

3 . النترجة الإلكتروليتية

اقترح النترجة الإلكتروليتية أولاً Triller في عام 1897 . وقد أكد هذا العالم أنه مع حمض النيتريك بتريكز 52 % من HNO_3 عند الدرجة 80°م يمكن الحصول على نترو نفتالين α الخالي من ثاني نترو نفتالين عند الأنود (المصعد) ومع حمض النيتريك بتركيز 65 % من HNO_3 يمكن الحصول على ثاني نترو النفتالين . وقد تفحص كل من Fichter و Plüss براءة اختراع Triller في عام 1931 وذلك بالقيام بتجارب واختبارات بمساعدة النترجة العادية والإلكترونية . وقد وجدا أن الطريقة الإلكتروليتية لا تقدم في الواقع مردود عالي من نترو النفتالين - α - ولكن هذين العالمين يعتقدان أن هذا لم يكن بسبب التركيز العالي لحمض النيتريك (أو بدقة أكبر لأيونات NO_3^-) عند المصعد ولكن بسبب ارتفاع درجة الحرارة فوق هذه المنطقة . وعلى عكس هذا الرأي ، توصل كلن من Calhane و Wilson إلى خلاصة مفادها أن تشكل طبقة من التركيز العالي حول الأنود هو السبب وراء الزيادة في المردود .

وقام Kirk و Brandt بنترجة التولوين بمزيج من حمض النيتريك وحمض الكبريت وذلك بالطريقة العادية وبواسطة الاستخدام الآني للطريقة الإلكتروليتية وقد وجدا أن التقنية الأخيرة تقدم وتعطي مردوداً عالياً . كما عالج Atanasiu و Belcot الهيدروكربونات العطرية بالكثير من حمض النيتريك المخفف (عند تركيز غير كافي من أجل النترجة) . وبسبب التحليل الكهربائي الذي قاما به آنياً وبشكل مؤقت ، فقد نجحا في الحصول على النترجة في منطقة المصعد . وفي أثناء دراسة التفاعل لاحظا وجود عملية أكسدة عنيفة وشديدة جزئياً .

قام Edward بالتجارب في عام 1950 يقارن فيها نترجة التولوين تحت شروط عادية مع النترجة المتحدة مع التحليل الكهربائي المؤقت ، وقد وجدا أن المردود العالي لمركبات النترو ينتج عندما يطبق التحليل الكهربائي

4 . النترجة ببخار حمض النيتريك :

إن نترجة الهيدروكربونات العطرية قد تتم في الحالة البخارية عند الدرجة 410 – 430°م وذلك باستخدام بخار حمض النيتريك .

وهناك عدداً من الدراسات التي تصف هذه الطريقة من النترجة وقد نشرت من قبل Hass وأتباعه ما بين عامي 1936–1940 .

تحت تأثير درجة الحرارة العالية خلال فترة التفاعل ، تتفكك سلسلة هيدروكربون لتعطي سلاسل أقصر وتتشكل هذه المركبات مثل : نترو ميثان ونترو إيثان . فمثلاً ، حصل العالم على المنتجات التالية نتيجة نترجة n- pentane عند الدرجة 400°م :

نترو ميثان 1.1% . نترو ايثان 7.2% .

1 نترو بروبين 13.8% . 1 نترو بوتين 12.5% .

1 نترو بنتين 20.6% . 2 نترو بنتين 20.8% .

3 نترو بنتين 23.0% .

تعزز درجات الحرارة العالية تشكل نترو بارافين بسلاسل أقصر .

ويمكن إيضاح هذا في الجدول (10) الذي يظهر نتائج نترجة البوتين عند درجات حرارة متعددة :

TABLE 10

COMPOSITION OF THE PRODUCTS OF THE BUTANE NITRATION AT VARIOUS TEMPERATURES

Temperature °C	Nitromethane %	Nitroethane %	1-Nitropropane %	2-Nitropropane %	1-Nitrobutane %
395	2.1	12.7	4.9	4.9	30.5
393	6.0	19.0	7.0	41.0	27.0
445	5.9	18.2	6.5	37.0	31.8
450	9.0	25.0	7.0	28.0	31.0

وبغض النظر عن هذا ، فإن كمية نترو بروبين الأولي عند درجات الحرارة العالية يزداد مقارنة مع المشتقات الثانوية .

وقام Grandmann بنفس التجارب والاختبارات وقد وجد أن درجة الحرارة 160 – 180°م هي أفضل درجة حرارة من أجل التفاعل , ومنتجات نترجة البارافينات ذات السلاسل الطويلة كانت المركبات الأحادية والمتعددة النترو . وهكذا فقد تم نترجة n-dodecane عند الدرجة 180 – 190°م لتعطي المنتجات الموضحة في الجدول 11.

TABLE 11

NITRATION OF n-DODECANE

Mol. ratio n-dodecane:HNO_3	Products			
	Unreacted n-dodecane	Mononitro-dodecane	Polynitro-dodecane	Fatty acids
2:1	58	36	5	1
1:1	43	40	15	2
1:2	33	25	38	4
1:4	24	4	47	25

وقد قام Hass و Alexander و G.B Bachman و Hass و Addison بوصف التأثير الإيجابي للأوكسجين على المردود في النترجة بالحالة الغازية . وقد اكتشف Bachmann وأتباعه أن إضافة الهالوجينات تؤثر بشكل إيجابي على مردود ناتج النترجة .

وقد صاغ كل من Hass و Shechter ثلاثين قاعدة عامة وهذه القواعد تحكم النترجة بالحالة البخارية للبارافينات (والبارافينات الحلقية) . وهذه القواعد هي كالتالي :

1 – يمكن لمركبات بولي نترو أن تتشكل فقط من البارافينات ذات الوزن الجزيئي العالي نسبياً .

2 – أي ذرة هيدروجين في مركب هيدروكربون قادرة على الاستبدال (الإحلال) بمجموعة نترو ، وسهولة الإحلال تتمثل فيما يلي : المجموعة الرباعية > الثانوية > الأولية . وعند ارتفاع درجة الحرارة ، تصبح سهولة الإحلال مساوية ومكافئة .

3 – يمكن استبدال أية مجموعة ألكيل موجودة في البارافين بمجموعة نترو ، بكلمات أخرى يحدث انشطار وانقسام للسلسلة . وهكذا فإن إيزو بنتين يعطي تسعة مركبات من نترو بارافين . يزيد تفاعل الإنشطار كلما ارتفعت درجة الحرارة .

4– ترافق الأكسدة دوماً عملية النترجة ، وتؤدي إلى تشكل مركبات النترو ومزيج من الحموض ، الألداهيدات الكيتونات والكحولات ، النتريت ، مركبات النتروزو ، نترو أوليفينات ، البولميرات وأحادي أكسيد الكربون وثاني أكسيد الكربون . إن مركبات وسيطية مثل النحاس أكسيد البلاتينيوم ... إلخ تسرّع من الأكسدة أكثر من النترجة .

وعند الأخذ بعين لآلية النترجة لهيدروكربونات البارافين مع حمض النيتريك فقد بين Titove في دراساته التي قام بها ما بين الأعوام 1937–1948 أن أكاسيد النتروجين NO_2 و NO كانت عوامل النترجة للسلاسل الأليفاتية . ودور النيتريك سوف يكون توليد أكسيد النتروجين بواسطة أكسدة أكاسيد النتروجين المنخفضة المشكلة خلال التفاعل .

كذلك أوضح Titove أن تفاعل النترجة سوف يكون تفاعلاً جذرياً حراً تحت تأثير عامل النترجة .

$$RH + NO_2 \longrightarrow R^{\bullet} + HNO_2$$

ولاحقاً ، يتفاعل الجذر الحر مع أكاسيد النتروجين ، وكذلك على شكل جذور حرة لتشكل مركب النترو ، مركب النتروزو أو نتريت :

$$R^{\bullet} + {}^{\bullet}N^{-}{=}\overline{O} \longrightarrow RNO$$

مركب النتروز

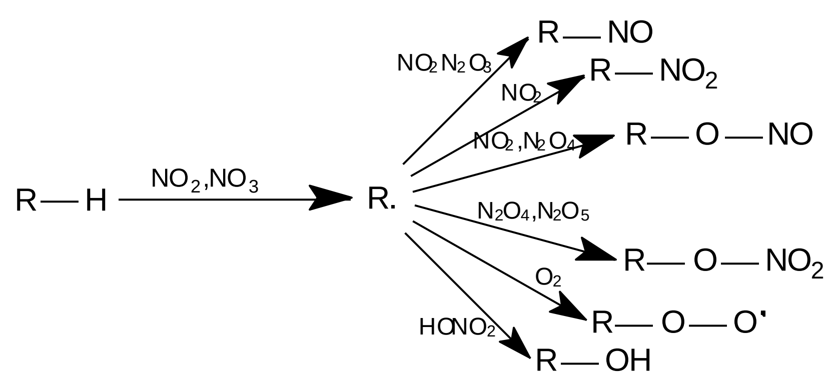
$$R^{\bullet} + {}^{\bullet}N(=\overline{O})(\rightarrow\overline{O}|) \longrightarrow RNO_2 \qquad (9)$$

مركب النترو

$$R^{\bullet} + {}^{\bullet}N(=\overline{O})(\rightarrow\overline{O}^{\bullet}) \longrightarrow RONO$$

نتريت

بما أن Titov يعتقد أن جذر NO_3 قد يكون موجوداً في الحالة البخارية ، فإنه يعطي المنهج التالي لآلية تفاعل NO_2 و NO_3 مع هيدروكربون RH ومن أجل تفاعلات NO ، NO_2 ، N_2O_4 ، N_2O_3 ، N_2O_5 ، HNO_3 و O_2 مع الجذر الحر R :



(جذر فوق الأكسيد)

ومما يبدو لنا أن النترات والنتريت ، بيروكسيد والكحولات تتشكل مع مركبات النتروزو والنترو يتم أيسومرة مركبات النتروز (الثانوية) لتعطي الأوكسيمات . تعطي النتريت الألدهيدات المنخفضة (الدنيا) ، الكيتونات والجذر المنخفضة التي تشكل وتكون مركبات نترو منخفضة .

تتأكسد الكحولات إلى ألدهيدات وكيتونات والأخير إلى حموض والتي قد تعطي استيرات مع كحولات . قد تعطي النترات جزيء HNO_3 لتشكل أوليفينات والأخيرة قد تعطي مركبات ثاني النترو ...إلخ . إن مركب النتروز قد يعطي بشكل لاحق مشتق ثاني النترو فمثلاً :

$$C_6H_5CH_2NO \longrightarrow C_6H_5CH{=}NOH \xrightarrow{H_2O_4} C_6H_5OH(NO_2)_2 \quad (10)$$

أوضحت تجارب Titove أن نترجة المركبات العطرية – الألكيلية قد لا تؤدي فقط إلى تشكل مركبات النترو - ∞ ، بل كذلك إلى تشكل مركبات ثاني نترو ∞-

وقد أبرز Mc Cleary و Degering آليات مختلفة من أجل نترجة البارافينات مع بخار حمض النيتريك ، وقد افترضا مثلما فعل Titove تشكل جذور حرة .

$$RH + (\text{عامل الأكسدة}) \longrightarrow R^{\bullet} + {}^{\bullet}H$$

$$R^{\bullet} + HONO_2 \longrightarrow RNO_2 + {}^{\bullet}OH \qquad (11)$$

$$RH + {}^{\bullet}OH \longrightarrow R^{\bullet} + H_2O \qquad \text{etc}$$

وهناك آلية أخرى اقترحها Boord وهي (11) مع جذور حرة :

$$HONO_2 \longrightarrow HO^{\bullet} + {}^{\bullet}NO_2$$

$$RH + HO^{\bullet} \longrightarrow R^{\bullet} + H_2O \qquad (12)$$

$$R^{\bullet} + {}^{\bullet}NO_2 \longrightarrow RNO_2$$

وبالمقارنة مع آلية الكلورة ، التي نفترض فيها تفاعل السلسلة ، فإن Boord قد اقترح آلية سلسلة أخرى مع روابط متكررة . ويفترض أن حمض النيتريك يخضع للتفكك عند درجة حرارة عالية ليشكل انهيدرايد النيتريك :

$$2HONO_2 \longrightarrow NO_2 - O - NO_2 + H_2O$$

$$NO_2 - O - NO_2 \longrightarrow {}^{\bullet}NO_2 + {}^{\bullet}ONO_2$$

$$RH + {}^{\bullet}ONO_2 \longrightarrow R^{\bullet} + HONO_2 \qquad (13)$$

$$R^{\bullet} + NO_2 - O - NO_2 \longrightarrow RNO_2 + {}^{\bullet}ONO_2$$

إلا أن Hass و Riley يفترضان أن نترجة هيدروكربونات الأليفاتية يستمر من خلال تشكل منتجات الإضافة التي تخضع لاحقاً للانحلال والذي يشتمل على تفكك وتمزق روابط C-C .

$$CH_3-CH_3 + HNO_3 \longrightarrow \begin{matrix} OH - \wr - NO_2 \\ \vdots \\ CH_3 - \wr - CH_3 \end{matrix} \longrightarrow CH_3OH + CH_3NO_2 \quad (14)$$

$$CH_3-CH_3 + HNO_3 \longrightarrow \begin{matrix} H-O - \wr - NO_2 \\ \vdots \\ H - \wr - CH_2-CH_3 \end{matrix} \longrightarrow H_2O + C_2H_5NO_2 \quad (15)$$

ونظرية النترجة التي تفترض اشتراك الجذر الحر وتبدو محتملة ومقبولة أكثر من نظرية الإضافة وهي تتفق مع البيانات والمعطيات الاختبارية والتجريبية .

وقد قدم McCleary و Degering دليلاً وإثباتاً عن اشتراك الجذور الحرة في التفاعل ، فقد حصلا على مزيج من نترو إيثان ونترات الإيثيل وذلك عند نترجة رصاص رباعي الإيثيل مع حمض النيتريك في جو من CO_2 عند الدرجة 150°م. ومن المحتمل أن يستمر التفاعل حسب التالي :

$$(C_2H_5)_4pb \longrightarrow pb + 4C_2H_5^{\bullet}$$

$$C_2H_5^{\bullet} + HONO_2 \longrightarrow C_2H_5NO_2 + OH^{\bullet}$$

$$C_2H_5^{\bullet} + OH^{\bullet} \longrightarrow C_2H_5OH$$

$$C_2H_5OH + HONO_2 \longrightarrow C_2H_5ONO_2 + H_2O$$

5 . النترجة بثاني أكسيد النتروجين

كما هو معروف جيداً ، يتواجد ثاني أكسيد النتروجين كمركب مزدوج الصيغة الجزيئية N_2O_4 عند درجات حرارة منخفضة وكمركب كيماوي مستقل الجزيئات (غير متبلمر) ، NO_2 ، عند درجات حرارة مرتفعة ، تبلغ درجة غليانه 21°م وكثافته عند الدرجة 0°م d = 1.49/ غ / سم^3 .

وبالاعتماد على ملاحظة أن إضافة ثاني أكسيد النتروجين إلى المركبات بروابط مضاعفة لا يعطي فقط مركبات النترو بل كذلك استيرات حمض النتروز . وقد شرح Schaarschmidt وجهة النظر التي تقول أن ثاني أكسيد النتروجين يوجد بثلاثة صيغ ويمكن إيضاح هذا برموز عصرية حسب الطريقة التالية :

```
O— N═O              O← N═O              O← N═O
|          ⇌         |           ⇌        |
O— N═O              O— N═O              O← N═O

  (a)                 (b)                 (c)
```

والدراسات الكيميائية الحرارية الأخيرة (Giauque و Kemp) والعمل الطيفي (Millen) بالإضافة إلى تحديد ثابت العازل (Addison و Lewis) تشير إلى أن الصيغة (b) هي الأكثر إحتمالاً ، بينما تكون الصيغة (d) ممكنة إلا أنها أقل إحتمالاً :

```
       O
      / \
O═N       N═O
      \ /
       O

    (d)
```

إن البنية المجسمة بما في ذلك مسافات الرابطة وزوايا الرابطة للحالة البخارية لـ NO_2 (الشكل 17) قد تفحصها Maxwell و Mosely في 1940 بواسطة الحيود الالكتروني والبنية (التركيب) المجسمة للمادة الصلبة N_2O_4 (الشكل 18) تم تحديدها في عام 1949 بواسطة التحليل لأشعة X وذلك من قبل Broadlay و J.M.Robertson .

إن قدرة N_2O_4 على التفاعل بطرق متعددة ، تقترح كذلك قدرة المادة على الخضوع للتفكك المتغاير الخواص وذلك بطرق متعددة . وهناك ثلاثة أشكال وأساليب لتأين N_2O_4 في المحاليل المخففة . حيث يتم إنتاج NO_2^- و NO_3^- في الماء ، وتتشكل في الحموض القوية مثل : حمض الكبريت ، كل من $NO^{\oplus}$ و $NO^{\oplus}$ وتحت شروط وظروف أخرى يؤدي التأين المتوسط (الوسيطي) إلى تشكل $NO^{\oplus}$ و NO_3^- . وقد وجد كل من Clusius و Vecchi أنه عند إذابة نترات رباعي ميثيل الأمونيوم NO_3^- $(CH_3)_4N^{\oplus 15}$ المميز بالنظير ^{15}N في N_2O_4 ، يحدث عملية تبادل كاملة للنظير (^{15}N) وذلك حسب المعادلة التالية :

$$N_2O_4 \rightleftharpoons NO^+ + NO_3^- \qquad (17)$$

يتفكك N_2O_4 في محاليل حمض النيتريك بنفس الطريقة وذلك كما وجد كل من Goulden و Millen عند تفحص طيف راهمان لمثل هذه المحاليل .

وقد أكد كل من Millen و Watson وهذه الملاحظة عن طريق تفحص الطيف تحت الأحمر لنفس المحاليل . ومؤخراً قام Goulden ، Lee و Millen بتفحص القدرة على توصيل التيار الكهربائي لمحاليل رباعي أكسيد ثاني النتروجين في حمض النيتريك وقد توصلوا إلى نتيجة مفادها أن N_2O_4 يتعرض لعملية تأين كاملة تقريباً وذلك حسب المعادلة (17) .وليس هناك أي دليل على أن التفكك heterolytic له الصيغة (18) والتي قبلت سابقاً .

$$N_2O_4 \rightleftharpoons NO_2^+ + NO_2^- \qquad (18)$$

الشكل (17) يوضح مسافات الرابطة وزوايا ثاني أكسيد النتروجين (Maxwell و Moseley) .

الشكل (18) يوضح مسافات الرابطة وزوايا رباعي أكسيد ثاني النتروجين (Broadley و Robertson) .

إلا أن التفكك homolytic إلى NO_2 ذو الجذور الحرة أمر ممكن :

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2^{\bullet}$$

وهذا تم إثباته من خلال التجارب والاختبارات على إضافة N_2O_4 إلى الأوليفينات المستبدلة بشكل غير متناظر (Shechter و Conrad) وأحدث نظرية عن كيمياء ثاني أكسيد النتروجين هي وجهة نظر Gray و Yoffe المنشورة في 1955 .

كذلك فإن تجارب واختبارات Falecki ، Minc و Slebodzinski و T.Urbanski المذكورة أدناه تقترح أنه تحت تأثير الإشعاع ينقسم رباعي أكسيد ثاني النتروجين إلى أيونات NO_2^+ وإلى جذور حرة NO_2 . وذلك حسب المعادلة (19) .

5 . آ . النترجة بثاني أكسيد النتروجين لوحده

المركبات العطرية :

إن نترجة المركبات العطرية بثاني أكسيد النتروجين قد ذكرت من قبل Hasenbach بشكل مبكر في عام 1871 . وقد لاحظ أنه عند معالجة البنزين بـ N_2O_4 ($N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$) عند درجة حرارة الغرفة لمدة 7 أيام ، فإن نترو البنزين يتشكل مع حمض الأوكساليك . كذلك وجد Leeds حمض البكريك في منتجات التفاعل . وعند معالجة التولوين بـ N_2O_4 ، حصل على مشتقات النترو للفينولات وحمض البنزويك بعيداً عن نتروتولوين . تم نترجة نفتالين بشكل مماثل ليعطي مشتقات النترو وهيدروكسي نترو .

وعند معالجة أنثراسين بـ N_2O_4 عند درجة حرارة 10−15°م ، حصل كل من Liebermann و Lindermann على مشتقات النترو لهذا الهيدروكربونات.

إن ملاحظة Meisenheimer في عام 1904 بأن أنثراسين وجد متحداً مع ثاني أكسيد النتروجين ليشكل meso-dihydroditroanthracene كانت ذات أهمية خاصة :

N_2O_4 ← H NO2 (20)

وقد أوحت هذه الملاحظة Wieland في عام 1921 لفحص واختبار إمكانية نترجة المركبات العطرية بثاني أكسيد النتروجين .

وعند دراسة تأثير ومفعول ثاني أكسيد النتروجين على البنزين في الدرجة 80°م وجد Wieland أن ثلاثي نترو البنزين 1،3،5 وحمض البكريك كان موجوداً مع منتجات الأكسدة (حمض الأوكساليك و CO_2) . لم يستحصل على نترو البنزين من التفاعل وبقيت كمية كبيرة غير محوّلة .

حاول Wieland شرح هذا بافتراض أنه في المرحلة الأولى من التفاعل تتحد ستة جزيئات من NO_2 مع البنزين تماماً كما يفعل الكلور والبروم تحت تأثير الضوء .

وهكسا نترو هكسان الحلقي المشكل بهذه الطريقة يتخلى عن ثلاثة جزيئات من HNO_2 لتشكل ثلاثي نترو البنزين : 1،3،5 .

$$C_6H_6 + 3N_2O_4 \longrightarrow [C_6H_6(NO_2)_6] \longrightarrow C_6H_3(NO_2)_3 + 3HNO_2$$

وكنتيجة الفينول بواسطة N_2O_4 عند درجات منخفضة ، يتم الحصول على مزيج من نتروفينول o و -p .

إن قدرة ثاني أكسيد النتروجين على تشكيل منتجات الإضافة مع المركبات العطرية ، قد تم برهنته وإثباته بالكيتونات المتعددة الحلقات ، وهكذا فقد وجد كل من Lukin و Dashevskaya أن بنزانثرون benzanthrone قد شكل وكون منتج إضافة بجزيئين من NO_2 ، وليس هناك من شك من أن وجود مجموعة الكربونيل تؤثر على القدرة لتشكيل منتجات الإضافة تماماً كما تفعل في عملية إضافة حمض النيتريك .

وقد وجد مؤخراً أن ثاني أكسيد النتروجين يشكل منتجات إضافة مع مركبات حاوية على رابطة إيثر في الجزيء . (بكلمات أخرى : الأكسجين الذي يعطي بسهولة مركبات الأوكسينوم) وعلى سبيل المثال ، مع إيثر الإيثيل ،

$N_2O_4.2(C_2H_5)_2O$ (بدرجة انصهار −74.8°م) ومع دوكسان رباعي هيدروفوران ورباعي هيدروبيران (Shechter ، Sisler ، Rubin) .

عالج Battegay و Kern ميثيل الأنيلين بثاني أكسيد النتروجين وحصلا على نتروزو ميثيل الأنيلين -N النترو P أو بزيادة من ثاني أكسيد النتروجين ليحصلا على ثاني نترو ميثيل الأنيلين 2،4 . وقد تم الحصول من ثاني ميثيل الأنيلين على نتروزو -p ونترو ثاني ميثيل الأنيلين -p وبزيادة من ثاني أكسيد النتروجين تم الحصول على 2،4 ثاني نترو ثاني ميثيل الأنيللين تم التوصل إلى نتائج مشابهة من قبل Schaarschmidt و Balcerkiewicz و Gante .

وقد جرت دراسات عديدة حول نترجة المركبات العطرية بثاني أكسيد النتروجين قام بها Shorygin و Topchiyer ومؤخراً ، منذ عام 1939 ، من قبل Topchiyev ونورد الآن بعض النتائج الهامة لأبحاثهم ودراساتهم :

1 – تتم نترجة البنزين والنفتالين بثاني أكسيد النتروجين عند الدرجة 18−20°م ليعطي مشتقات أحادي النترو . وعند الدرجة 60°م تم الحصول كذلك على مركبات بوليس النترو (متعددة النترو) والتعرض للأشعة فوق البنفسجية لا يؤثر على مردود النترجة .

2 – إن نترجة هيدروكربونات العطرية بالسلسلة الجانبية يعطي مركبات أحادية النترو مع مجموعة نترو مرتبطة إما بالحلقة أو السلسلة الجانبية مع سيادة الأول .

فمثلاً : من التولوين عند الدرجة 14−15°م ، يتم الحصول على 46% من نترو التولوين و 9% من فينيل نترو ميثان . يبدو أن مردود النترجة يزداد تحت تأثير الإشعاع فوق البنفسجي فمثلاً : من الزايلين -m ، تم الحصول على 81 % من مركبات النترو بدون تطبيق الإشعاع و 99 % عند استخدامه .

3 – الفينولات تتم نترجتها بسهولة إلى مشتقات ثنائية وثلاثية النترو .

4 – إن نترجة الأمينات يؤدي جزئياً إلى تشكل مركبات منترجة حلقياً وجزئياً إلى تشكل مشتقات النترو للفينولات . فمثلاً من الأنيلين ، يستحصل على كميات صغيرة من نترو الأنيلين p مع 2،4 ثاني نترو الفينول كمنتج أساسي وجوهري .

5 – إن المركبات الحلقية غير المتجانسة من الصعب نترجتها فمثلاً : من كوينولين 11% من أحادي نترو كوينولين تم الحصول عليها عند الدرجة 95–100°م ، بينما عند الدرجة 155–160°م ، تم الحصول على 10–12% من ثاني نترو كوينولين ، ومن البيريدين تم الحصول على 6% من نترو البيريدين عند الدرجة 115–120°م .

إن المحاليل المائية لـ N_2O_4 لها مفعول نترجة ونترته .

النترجة -N والنترجة -C الآنية للأمينات العطرية الثانوية بواسطة المحلول المائي لـ N_2O_4 قد درسها Stoermer و Ruff و Stein . وهكذا فإن ميثيل الأنيللين -N يعطي ميثيل -N نتروزو -n- نترو الأنيللين - p .

هيدروكربونات البارافين :

وجد T.Urbanski و Slon في سلسلة من التجارب والاختبارات التي قاما بها ما بين عامي 1936 و 1938 أن هيدروكربونات البارافين العادية من الإيثان إلى n-nonane يمكن نترجتها بثاني أكسيد النتروجين في الحالة الغازية وذلك لتعطي نواتج جيدة . قام العالمان بنترجة هيدروكربونات العادية باستخدام ثاني أكسيد النتروجين بكميات زائدة كبيرة . وقد وجدا أن درجة الحرارة اللازمة من أجل الحصول على مردود أفضل كانت الدرجات الدنيا والمنخفضة وسلاسل هيدروكربون الأطول ، وفي نفس الوقت لاحظ أن مردود التفاعل يرتفع مع طول السلسلة ، والنواتج الأساسية المستحصل عليها من قبل العالمين المذكورين أعلاه موضحة أدناه في الجدول (12) .

TABLE 12

RELATION BETWEEN THE CHAIN LENGTH OF PARAFFIN HYDROCARBONS AND THE YIELD OF NITRATION PRODUCT

Hydrocarbon	Temperature (minimum), °C	Yield up to % (by weight)
Ethane	250	10
Propane	220	20
n-Butane	200	25
n-Pentane	200	30
n-Hexane	200	35
n-Heptane	200	40
n-Octane	200	40
n-Nonane	180	60

وبعيداً عن منتجات النترجة فإن بعض نواتج الأكسدة مثل الألداهيدات والحموض الدسمة كذلك تم الحصول عليها ، وقد كانت حموض نتروليك موجودة في المنتجات . وجرت تجارب واختبارات مفصلة حول نترجة الهكسان -n بثاني أكسيد النتروجين بالحالة البخارية من قبل Slebodzinski و T.Urbanski . فقد قاما بنترجة الهكسان -n باستخدام النسبة المولية :

$$\frac{\text{هيدروكربون}}{NO_2} = \frac{1}{10} \text{ إلى } \frac{5}{1}$$

وعند الدرجة 300°م كان المردود من مزيج من مركبات النترو 24–42% وزناً ونسبة 27–39% من هذا المزيج تكون مكونة من نترو بارافينات الدنيا (نتروميثان ، نتروإيثان 1 و 2 نترو بروبين) ويتشكل لنتروهكسان وبشكل أساسي 2 و 3 نتروهكسان مع نسبة صغيرة من نتروهكسان 1 بنسبة 50–60% وزناً . وهذه النتيجة سوف تبرهن على وجهة النظر التي أدلى بها Hass و Asinger حول التوزيع الإحصائي لمجموعات NO_2 في عملية النترجة للبارافينات ذات السلسلة الطويلة . ونسبة كبيرة من الألداهيدات (10%) وبشكل أساسي الألداهيدات وأسيتالدهيد والحموض الدسمة . كانت موجودة بين المنتجات الطيارة. والجزء الزيتي غير الطيار والذي لا يتقطر تحت ضغط 10ملم زئبقي كذلك تشكل

مع (بمردود 10–22% وزناً) . وهذا المزيج من الصعب تحديد هويته فهو مؤلف من مركبات متعددة ذات محتوى عالي نسبياً من النتروجين مع إمكانية وجود ثاني نترو البارافين .

وقد وجد العلماء أن مركبات ثاني النترو تتفكك بسهولة عند درجات الحرارة العالية . وهذا سوف يستمر من خلال تشكل نترو أوليفين حسب المنهج التالي :

$$CH_3CH(NO_2)CH(NO_2)CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{-HNO_2} CH_3CH{=}C(NO_2)CH_2CH_2CH_3 \;\; \downarrow H_2O$$

$$\longrightarrow CH_3CHO + CH_3CH_2CH_2CH_2NO_2$$

بولمير

سوف يتبلمر أوليفين أو يتحلمه ليعطي الألدهيد أو نترو بارافين الأدنى .

وعندما تستخدم درجة التفاعل الدنيا مثل (220–230°م) فإن كامل المردود من مركبات النترو يكون كذلك منخفضاً 20% إلا أن النسبة من نترو هكسان الأولي كانت أعلى ، كذلك فإن المردود من الجزء غير الطيار ذو المحتوى العالي من النتروجين كان أعلى (Ca 30%) .

في عام 1949 حصل Titove على نسبة كبيرة من مركبات النترو الثانوية مع كمية صغيرة من مركب النترو الأولي وذلك عندما تتم نترجة n-Pentane عند الدرجة 260–270°م وعند نسبة مولية : $1:3$ $n\text{-}C_5H_{12} : N_2O_4$.

في عملية نترجة هيدروكربون الحاوي على مجموعة CH ، يتم نترجة هذه المجموعة أولاً لتشكل مركب النترو الرباعي . وهكذا ، فبالنسبة لـT.Urbánski و Wolnicki إيزو بوتان يعطي نترو إيزو بوتان الرباعي .

$$(CH_3)_3C{-}NO_2$$

كذلك يستحصل على كمية من مركب ثاني النترو (الأولي ، الرباعي) .

$$O_2N-H_2C-C(NO_2)(CH_3)-CH_3$$

نفس المنتجات الناتجة عن نترجة إيزو بوتان قد أوردها Levy ، وبالنسبة لـBachman و Hass و Addison فإن إضافة الهالوجينات (الكلور ، البروم) إلى مجموعة التفاعل هيدروكربون – ثاني أكسيد النتروجين تزيد المردود من مركبات النترو .

قام Hass ، Dorsky و Hodge بنترجة البارافينات بثاني أكسيد النتروجين تحت الضغط . وقد كانوا قادرين على نترجة الميثان إلى نترو ميثان

وقد أكد Levy و Rose أن نترجة البروبان بثاني أكسيد النتروجين عند الدرجة 360°م تحت ضغط جوي يبلغ 10 يعطي مردوداً 75–80% من نترو بارافين .

كان المزيج من المنتجات مكوناً من 20–25% من نترو ميثان ، 5–10% نترو إيثان ، 45–55% 2–نترو البروبين ، 20% من نترو بروبين و 1% من 2،2 ثاني نترو البروبين .

قام Geiseler بنترجة البارافينات تحت الضغط الجوي 4 عند الدرجة 190°م وكذلك قام Grundman و Halden wanger بنترجة هكسان الحلقي بثاني أكسيد النتروجين عند الدرجة 120–125°م تحت ضغط جوي 4–5 وقد حصل على منتجات النترو الأحادية والثنائية .

قام Titove في عام 1948 بدراسة شاملة وواسعة حول نترجة السلسلة الجانبية الأليفاتية لهيدروكربونات الأليفاتية ، أريل بثاني أكسيد النتروجين .

وقد وجد أن نترجة التولوين على سبيل المثال قد تؤدي إلى تشكل فينيل ثاني نتروالميثان مع فينيل نتروالميثان . كما تسهل درجة الحرارة المنخفضة تشكل الأول (الجدول 13) .

TABLE 13

RESULTS OF NITRATION OF 1000 ml OF TOLUENE WITH NITROGEN DIOXIDE AT DIFFERENT TEMPERATURES

Nitration temperature °C	Quantity of phenylnitromethane obtained g	Quantity of phenyldinitromethane obtained g
20	23.5	5.0
70	6.8	15.9
95	1.4	13.4

وبالنسبة لـ Titove فإن تشكل فينيل ثاني نترو الميثان يمكن تمثيله بواسطة المنهج التالي :

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow{NO_2} C_6H_5CH_2 \xrightarrow{NO} C_6H_5CH_2NO$$

$$\longrightarrow C_6H_6CH{=}NOH \xrightarrow{N_2O_4} C_6H_5CH(NO_2)_2$$

الهيدروكربونات غير المشبعة :

عندما تتفاعل هيدروكربونات الأوليفين مع ثاني أكسيد النتروجين أو النتروز أو انهيدرايد النيتريك فإنها تضاف إلى الرابطة المضاعفة . وبالنسبة لتفاعلات N_2O_5 و N_2O_3 . كما أن إضافة انهيدرايد النتروز يؤدي إلى تشكل nitrosites (نتريت – النتروزو) (I) .

$$-CH{=}CH- \xrightarrow{N_2O_3} -\underset{NO}{\underset{|}{CH}}-\underset{ONO}{\underset{|}{CH}}-$$

وبواسطة إضافة ثاني أكسيد النتروجين ، يستحصل على nitrosates (II) (nitroso-nitrates) أو مركبات ثاني النترو (III) أو ثاني النترات ، ويمكن أكسدة Nitrosates (II) إلى nitro-nitrates (Iia) .

$$-CH{=}CH- \xrightarrow{N_2O_4} -\underset{NO}{\underset{|}{CH}}-\underset{ONO_2}{\underset{|}{CH}}- \longrightarrow -\underset{NO_2}{\underset{|}{CH}}-\underset{ONO_2}{\underset{|}{CH}}-$$

Nitrosate (II)　　(II a) نترات – النترو

$$-CH(NO_2)-CH(ONO)- \quad -CH(NO_2)-CH(NO_2)- \quad -CH(ONO)-CH(ONO)-$$

(II b) نتريت النترو　　(III) مركب ثنائي النترو　　(IV) ثنائي النتريت

وقد أعطى Riebsomer قائمة شاملة بتفاعلات إضافة NO_2 إلى المركبات غير المشبعة . وقد حصل Guthrie على أول nitrosate في عام 1860 وذلك بمعالجة الأميللين بثاني أكسيد النتروجين . ووجد wallach بأنه مركب معرَّف ومحدد جيداً ، بينما لايكون الأمر كذلك بالنسبة للأميلين ومركب N_2O_3 . وعلى الرغم من أنه لم يتم تقديم أي أمين عن طريق اختزال amylene nitrosate وتتشكل فقط الأمونيا ، فإن Wallach استدل من نتائج الاختبارات والتجارب المذكورة أدناه أن المركب له البنية والتركيب (V) .

وبتسخين (V) amylene nitrosate مع الأنيلين في المحلول الكحولي ، تشكل أميللين نتروزو أنيليد (VI) والذي يعطي تحت تأثير حمض النتروز مركب النتروزو -N (VII) .

$$C_5H_{10}(NO)(ONO_2) \xrightarrow{C_6H_5NH_2} C_5H_{10}(NO)(NHC_6H_5) \xrightarrow{HONO} C_5H_{10}(NO)(N(NO)C_6H_5)$$

(V)　　(VI)　　(VII)

بدرجة انصهار 140 – 141ْم

وفيما بعد تم تطبيق التفاعل بشكل واسع من قبل Wallach من أجل تحديد وتعيين التربينات (وهي زيوت عطرية هيدروكربونية متطايرة) والتي تشكل nitrosates بللورية ومحدد جيداً ، و nitrosites من قبل Jagelki و Lipp .

وهناك دراسة وبحوث موسعة ومكثفة عن تأثير N_2O_3 و N_2O_4 و N_2O_5 على الأوليفين ، وقد قام Demyanov وقد وجد أن كل من استيرات الغليكول ومركبات النترو قد تم الحصول عليها بواسطة هذه التفاعلات . وحسب رأي Wieland فإن تفاعل N_2O_4 مع Stillbene يؤدي إلى تشكل dinitrostilbene VIII .

$$C_6H_5CH{=}CHC_6H_5 + N_2O_4 \longrightarrow C_6H_5\underset{NO_2}{\underset{|}{C}}H - \underset{NO_2}{\underset{|}{C}}HC_6H_5 \quad (VIII)$$

تحدث إضافة لـ N_2O_4 إلى المركبات ذات الروابط المضاعفة الإقترانية بطريقة مشابة لإضافة الهالوجينات إلى هذه المركبات . فمثلاً : يتحول ثنائي فينيل بوتاديين 4،1 إلى 4،1 ثنائي فينيل –4،1– ثنائي نترو بوتللين –2 (IV)

$$C_6H_5 - CH{=}CH - CH{=}CH - C_6H_5 + N_2O_4$$

$$\longrightarrow C_6H_5 - CH - CH{=}CH - CH - C_6H_5$$

وهناك تناظر وتشابه مع مشتقات الهالوجين التي اكتشفها Wieland ، وحقيقة هذا التشابه هي أن المركب IX عندما يعالج مع محول كحولي من هيدروكسيد البوتاسيوم يتخلى عن جزيء HNO_2 لتشكل 4،1 ثاني فينيل –1– نتروبوتاديين (X) .

$$C_6H_5 - \underset{NO_2}{\underset{|}{C}}{=}CH - CH{=}CH - C_6H_5 \quad (X)$$

ولاحقاً وجد Wieland أنه عند نترجة المركبات غير المشبعة الحاوية على مجموعة الكربونيل ذات الصيغة العامة :

$$C_6H_5 - \overset{\beta}{C}H{=}\overset{\alpha}{C}H - CO - R \quad (XI)$$

بـ N_2O_3 أو N_2O_4 فإنه هناك ثلاثة نماذج من المركبات التي يمكن الحصول عليها :

1 – عند نترجة بـ N_2O_3 أولاً يتشكل المركب XII الذي تتم أيسومرته فيما بعد ليعطي الأوكسيم (XIII) والذي بدوره يتخلى عن الماء ليشكل إيزوكسازول (XIV) .

$$C_6H_5-\underset{\underset{NO}{|}}{CH}-\overset{\overset{NO_2}{|}}{CH}-COR \longrightarrow C_6H_5-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-\overset{\overset{NO_2}{|}}{CH}-COR$$

(XII) (XIII)

$$\longrightarrow C_6H_5-\underset{\underset{N}{\|}}{C}-\overset{\overset{NO_2}{|}}{C}=\underset{\underset{O}{|}}{C}-R$$

(حيث ترتبط N بـ O لتشكيل الحلقة)

(XIV)

2 – يضاف N_2O_4 ليعطي مركب ثاني النترو XV :

$$C_6H_5-\underset{\underset{NO_2}{|}}{CH}-\underset{\underset{NO_2}{|}}{CH}-COR \qquad (XV)$$

3 – يتصل الجذر R بمجموعة الكربونيل ، وذلك عندما يعالج بـ N_4O_2 :

$$C_6H_5-\underset{\underset{NO_2}{|}}{CH}-\underset{\underset{NO_2}{|}}{CH}-COR'.NO_2 \qquad (XVI)$$

حيث R َ H هو الجذر R . وبهذه الطريقة وبمعالجة الهكسين الحلقي بـN_2O_4 ، حصل Wieland و Blümich على مركب ثنائي النترو والذي تحت تأثير هيدروكسيد القلوي يتحول إلى نترو الهكسين الحلقي .

$$\text{cyclohexene} \xrightarrow{N_2SO_4} \text{1,2-dinitrocyclohexane } (NO_2, NO_2) \xrightarrow{NaOH\ \%5} \text{1-nitrocyclohexene } (NO_2) \qquad (22)$$

وقد جرت العديد من الاختبارات والتجارب عن تأثير ثاني أكسيد النتروجين على الأوليفين من قبل Demyanove و Sidorenko ما بين عامي 1909 ، 1934 . وقد حصلا على منتجات من النموذج IIa و III . ووجد كل من Schaarschmidt و Hoffmeier أنه عند معالجة هيدروكربونات غير المشبعة بـN_2O_4 يتم الحصول على مزيج من المنتجات من النماذج والأصناف I ، II ، III ، IV .

وفقط هناك المركب ثنائي النترو من النموذج III الذي يعتبر مستقراً ، والباقي يتعرض للتفكك حسب مايلي :

$$\begin{matrix} -CH-NO \\ -CH-ONO \end{matrix} \xrightarrow{-HNO_2} \begin{matrix} -C-NO \\ \| \\ -CH \end{matrix} \xrightarrow{(O)} \begin{matrix} -C-NO_2 \\ \| \\ -CH \end{matrix}$$

(I) نتروزو أوليفين نترو أوليفين

$$\begin{matrix} -C-NO_2 \\ | \\ -CH-ONO \end{matrix} \xrightarrow{-HNO_2} \begin{matrix} -C-NO_2 \\ \| \\ -CH \end{matrix}$$

III نترو أوليفين

$$\begin{matrix} -CH-ONO \\ | \\ -CH-ONO \end{matrix} \xrightarrow{-HNO_2} \begin{matrix} -C-NO_2 \\ \| \\ -CH \end{matrix}$$

IV نتريت غير مستقر

وقد اعتبر أن إضافة رباعي أكسيد ثاني النتروجين إلى الرابطة المضاعفة للأوليفين في مذيب قاعدي ضعيف مثل الإيثر هو عملية إضافة heterolytic ($NO_2^- \; NO_2^{\oplus}$- الأيوني) .

إن نتائج الدراسة الأخيرة ، تم شرحها وتفسيرها من وجهة نظر homolytic وقد لاحظ كل من Schechter و Conrad أن إنتاج ميثيل −3− نتروأكريليت وميثيل 2− هيدروكسي 3− نتروبروبونيت في التفاعل بين N_2O_4 وأكريليت الميثيل يمكن شرحها على أساس الإضافة heterolytic ولكن مع حسبان توقع حدوث عملية homolytic .

أوضح Brown أن نترجة الأوليفين تحت الشروط التي يكون فيها أيون النترونيوم (NO_2^+) هو المادة المتفاعلة التي لها ميزات وخواص مختلفة تماماً عن تلك الأيونات الخاصة بتفاعل الأوليفين N_2O_4 كذلك يعتقد كل من Brand و I.D.Rstevens أن تفاعل إضافة ثاني أكسيد النتروجين إلى الأوليفينات هو من أجل شمل الجذور . وبالنسبة لهؤلاء العلماء فإن الحقائق الاختبارية التالية تؤمن وتقدم دليلاً عن هذا :

Π يتفاعل الهكسين الحلقي مع رباعي أكسيد ثاني النتروجين (N_2O_4) ليعطي 1،2 ثاني نترو الهكسان الحلقي ونتريت نتروهكسيل الحلقي −2 .

Π إلا أنه بوجود (2) مول من برومو ثلاثي كلورميثان يتبع التفاعل منهجاً مختلفاً ، والمنتجات العادية 1،2 ثاني نترو الهكسين الحلقي ونتريت نتروهكسيل الحلقي −2 لا تتشكل مطلقاً . وبدلاً من ذلك تكون المنتجات الأساسية هي : 2− برومو نترو هكسان الحلقي و 2− برومو كلورو هكسان الحلقي .

NO2 Br — CL Br

المردود 20.6% — المردود 31.5%

هذه المنتجات تشتق من التفاعل المتبادل للجذر نتروألكيل B المتوسط (الوسيطي) وبرومو ثلاثي كلورو ميثان مثل :

$$\text{cyclohexene} \xrightarrow{NO_2} \left[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{-}NO_2 \right] \xrightarrow{BrCCL_2} \text{1-Br-2-NO}_2\text{-cyclohexane} + CCL_3 \quad (23)$$

يترافق التفاعل الرئيسي بعدد من التفاعلات الثانوية . ومؤخراً قام T.E stevens بفحص التفاعل بين N_2O_4 والأوليفينات بوجود اليود وذلك من أجل صد (حبس) الجذر نترو الألكيل المتوسط لتصبح بعدها قادرة على عزل نترو الألكيل -β وبمردود جيد .

$$>C=C< \xrightarrow{NO_2} \left[>C-C-NO_2 \right] \xrightarrow{I_2} I-C-C-NO_2 + I \quad (24)$$

هذه التجارب تقدم دليلاً آخراً عن الطبيعة الجذرية (الجوهرية) لتفاعل الإضافة الأوليفين -N_2O_4 . تستمر عملية نترجة هيدروكربونات الأستيلين بطريقة أكثر تعقيداً من طريقة نترجة الأوليفينات والعضو الأول من السلسلة – الاسيتلين يخضع لتفاعلات متنوعة ، فمثلاً ، بحمض النيتريك يتم نترجة التولوين (ثاني فينيل أستيلين) بـ N_2O_4 ليشكل ثاني نترو ستلبين dinitrostilbene . يتشكل منتجان وهما : a و B stereoisomers :

$$\begin{matrix} C_6H_5-C-NO_2 \\ \| \\ C_6H_5-C-NO_2 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_6H_5-C-NO_2 \\ \| \\ NO_2-C-C_6H_5 \end{matrix}$$

α درجة الإنصهار 186 – 187°م β بدرجة انصهار 105 – 107°م

وعند نترجة فينيل الأستيلين ، حصل كل من Wieeland و Blümich على فينيل ثاني نترو إيثلين :

$$C_6H_5-\underset{NO_2}{\underset{|}{C}}=\underset{NO_2}{\underset{|}{CH}}$$

وهناك منتج غير مستقر والذي يتفكك ليعطي بنزو نتريل ، CO_2 و HNO_2 وربما يكون ذلك حسب المنهج التالي :

$$C_6H_5-C(NO_2)=CH(NO_2) \longrightarrow C_6H_5-C(NO_2)=C(OH)(NO_2) \longrightarrow$$

$$C_6H_5-C(=NOH)-C(=O)(NO_2) \longrightarrow C_6H_5.CN + CO_2 + HNO_2$$

يتفاعل فينيل الأستيلين مع N_2O_3 ليعطي فينيل فلوروكسان :

$$C_6H_5-C=N-O-N(\rightarrow O)=CH \quad (25)$$

وقد وجد كل من Petrov و Bulygina أنه ضمن الشروط التي طبقوها ، يحدث إنتقال للرابطة المضاعفة إلى موقع β مع الإشارة إلى مجموعة النترو ، وهذا الانتقال يكون شبيهاً بالانتقال الذي يحدث في تفاعلات الكلورة ، وذلك حسب الآلية التي يقترحها Lvov و Tishchenko . فمثلاً الأوكتان A^1 يعطي 1- نترو الأوكتان A^2 وذلك تحت تأثير رباعي أكسيد ثاني النتروجين :

$$CH_2=CH(CH_2)_5CH_3 \xrightarrow{N_2O_4} NO_2CH_2CH=CH(CH_2)_4CH_3 \quad (26)$$

إن تأثير ومفعول رباعي أكسيد ثاني النتروجين على الدوكسيمات له ميزات خاصة متعددة . وهذا التفاعل درسه وبحث فيه scholl ponzio لبنز الدوكسيم Mills (إيزونتروزو أسيتون) ومؤخراً من قبل Boyer و Alul .

تفحص هؤلاء العلماء التفاعل مع أسيتالدوكسيم ، بروبيونالدوكسيم وبنزالدوكسيم . وقد توصلوا إلى نتيجة مفادها أن رباعي أكسيد النتروجين يقوم بنترجة وأكسدة الدوكسيمات .

النترجة تتم بزيادة لدرجة الحرارة بينما الأكسدة تكون أكثر تأثيراً عند الدرجة 0°م وما دون ذلك . ويقترح Boyer المنهج التالي لهذه التفاعلات :

$$RCH=NOH \nearrow RC(NO_2)=NOH \longrightarrow RCOOH$$

$$RC(NO_2)=NOH \searrow RCH=N(\rightarrow O)-O-N=CHR$$

(II)

(I) (V)

(III)

NO2
RC ═ NOH —HNO2→ RC —— CR, N O N → O

(II)

(IV)

تكون حموض النتروليك (II) نسبياً مستقرة وذلك عندما يكون R ألكيل ولكنها تخسر حمض النتروز مع تشكل النوركسان (IV) (14 Sempe , Wieland) .

ويعطي Aci-nitroparrafins (III) الألداهيدات بسهولة وذلك عندما تكون R هي الألكيل . وعند درجة الحرارة المنخفضة يسيطر المنتج ($R = C_6H_5$) 17 .

وبالنسبة لـ Ponzio فإن بنزالدوكسيم يمكن أن يشكل Phenyl - gem - dinitromethane $C_6H_5CH(NO_2)_2$ تحت تأثير ومفعول N_2O_4 .

5 . آ . النترجة بثاني أكسيد النتروجين بوجود حمض الكبريت :

درس Pink تأثير النترجة لثاني أكسيد النتروجين في محلول حمض الكبريت . وحسب رأي هذا العالم ، فإن تأثير النترجة للمحلول يستمر حسب التالي : من كل

جزيء من N_2O_4 مع تشكل جزيء واحد من كل HNO_3 وواحد من حمض نتروسيل سلفوريك .

$$N_2O_4 + H_2SO_4 \rightleftharpoons SO_2\begin{matrix} OH \\ SO_2 \\ ONO \end{matrix} + HNO_3 \qquad (27)$$

وعند معالجة مول واحد من التولوين مع 1.05مول من N_2O_4 بوجود 1.6مول من 95% من حمض الكبريت عند الدرجة 50−55°م 3ساعات ونصف، يبلغ المردود من نترو التوللوين المستحصل عليه حوالي 87.5% من المردود النظري .

وبالنسبة لـ Battegay فإن النترجة بثاني أكسيد النتروجين بوجود حمض الكبريت تتبع منتج الإضافة لـ H_2SO_4 وتتشكل هيدروكربونات العطرية مبدئياً . ويفترض Batteggay أن حمض الكبريت يُنَشطِ الحلقة العطرية بطريقة مشابهة لدور الألمنيوم أو كلوريدات الحديديك في تفاعل Friedel-Crafts أو في تفاعل الكلورة . وفي الواقع ، وجد Batteggay أنه قد تتم كلورة البنزين بوجود حمض الكبريت بدلاً من $Fecl_3$.

يتم تنشيط وتحفيز البنزين بحمض الكبريت ، وهذا التحفيز سزف يضاف إلى N_2O_4 والذي حسب رأي Batteggay يمللك البنية وتركيب نترات النتروسيل "NO2.ONO" ومنتج الإضافة الذي يعتقد أنه قد تشكل ، والذي بوجود زيادة من حمض الكبريت سوف يتفكك ليعطي مركب النترو وحمض نتروسيل السلفوريك .

$$C_6H_6 + \underset{\displaystyle ONO}{\underset{|}{NO_2}} + H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_5NO_2 + NSO_5H + H_2O \qquad (28)$$

وقد اقترح Titove وأتباعه الآلية التالية لنترجة المركبات العطرية بثاني أكسيد النتروجين بوجود حمض الكبريت :

$$RH + N_2O_4 \longrightarrow RNO_2 + HNO_2$$

(a)

$$N_2O_4 + H_2SO_4 \rightleftharpoons HNO_3 + NSO_5H \quad (b)$$

$$2NSO_5H + H_2O \rightleftharpoons N_2SO_4 + 2H_2SO_4 \quad (c)$$

$$2HNO_3 + N_2O_3 \rightleftharpoons 2N_2O_4 + H_2O \quad (d)$$

$$H_2SO_4.qH_2O + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_4.(q + 1) H_2O \quad (e)$$

وهكذا يكون كامل التفاعل كالتالي :

$$RH + N_2O_4 + nH_2SO_4.mH_2O \longrightarrow$$

$$RNO_2 + NSO_5H + (n - 1)H_2SO_4.(m +1)H_2O$$

والافتراض (التخمين) الأساسي سوف يكون أن نترجة المركبات العطرية في الوسط المأخوذ بعين الاعتبار تعتمد على تشبع التكافؤات الحرة لحمض الكبريت بحمض النتروزو والماء ، ومن أجل الاستفادة من N_2O_4 فإن نسبة حمض الكبريت الحر إلى كمية الماء (n-1) : (n+1) يجب ألا تكون في نهاية التفاعل أقل من القيمة الدنيا المحددة (المعينة) وهذه تعتبر ميزة من ميزات المركب الذي تم نترجته. وبالنسبة للبنزين فإن القيمة هي 1:4 وللكلورو بنزين هي 1:5 ومن أجل التولوين هي 1:1.8 .

وعند استخدام محلول مكون من 1.1مول من N_2O_4 في 455 من الأوليوم من أجل نترجة "1"مول من البنزين ، استحصل Titove على ثاني نترو البنزين بمردود نظري 79–89 % .

وبالمثل ، بمعالجة نترو التولوين بمحلول من N_2O_4 في الأوليوم ، فقد استحصل على 2،4 من ثاني نترو التولوين بمردود نظري يبلغ 98 % . وبالنسبة لـ Titove ، فإنه يمكن لـ 2،4 نترو التولوين أن يتحول إلى 2،4،6 ثاني نترو تولوين بمردود نظري 85 % .

وبالرجوع لأحدث وجهات النظر في هذا الأمر ، فإن ثاني أكسيد النتروجين في محلول حمض الكبريت يعطي أيون نتروزنيوم NO^+ وجزيء حمض

$$N_2O_4 + H_2SO_4 \longrightarrow NO^+ + HNO_3 + H_2O_4^-$$

النيتريك . والأخير ، عند معالجته بزيادة من حمض الكبريت يعطي أيون النترونيوم والذي يعتبر عامل النترجة الحقيقي (الفعلي) :

(29)

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \longrightarrow NO_2^+ + 2HSO_4^- + H_3O^+ \quad (30)$$

5 . ج . النترجة بثاني أكسيد النتروجين بوجود وسيط Friedel-Grafts :

تفحص Schaarschmidt نترجة هيدروكربونات العطرية بثاني أكسيد النتروجين بوجود الألمنيوم أو ثالث كلور الحديد ، ويشكل البنزين مع N_2O_4 و $AlCl_3$ مركباً أحمراً معقداً عند حوالي الدرجة 10°م والذي يتفكك عند إضافة الماء مع تشكل كمية صغيرة من كلورو البنزين إن تركيب المركب المعقد حسب رأي Schaarschmidt هو : $2AlCl_3.3C_6H_6.3N_2O_4$ وعندما يسخن إلى الدرجة 30−35°م ، فإنه يخضع لتحول ويتبع بتشكل لنترو البنزين وذلك عندما يخفف بالماء .

$$2ALCL_3.3C_6H_6.3N_2O_4 + H_2O \longrightarrow 2ALCL_3.H_2O + 3C_6H_6.N_2O_4 \quad (31)$$

$$C_6H_6.N_2O_4 + H_2O \longrightarrow C_6H_5.NO_2 + HNO_2 \quad (a\ 31)$$

وقد افترض Titov آلية مختلفة لهذا التفاعل ، واقترح أن تسخين هيدروكربون مع ثاني أكسيد النتروجين و $ALCl_3$ يؤدي إلى التفاعل التالي :

$$3RH + 3N_2O_4 + 2ALCL_3 \longrightarrow 3RNO_2 + 3NOCL + AL_2CL_3(OH)_3 \quad (32)$$

ويشكل كل من مركب النترو ، كلوريد النتروزيل وكلوريد الألمنيوم الأساسي (القاعدي) عدداً من منتجات الإضافة .

$$RH + N_2O_4 + 2ALCL_3 \rightleftharpoons RNO_2.ALCL_3 + ALCL_2OH.NOCL \quad (33\ أ)$$

$$\rightleftharpoons RNO_2.ALCL_2OH + ALCL_2OH.NOCL$$

(33ب) $RNO_2.ALCL_3 + N_2O_4 + RH \longrightarrow$

$ALCL_2(OH).(2RNO_2)(NOCL)$

(33ج) $ALCL_2OH.NOCL + N_2O_4 + RH \longrightarrow$

$ALCL(OH)_2(RNO_2)(2NOCL)$

وعندما يسخن ، تتفكك المركبات المعقدة إلى مكوناتها .

شرح Titov التأثير الحفازي لكلوريد الألمنيوم من خلال حقيقة أن كلوريد الألمنيوم يكون غير مشبع بشكل متناسق ويستقطب بشكل قوي جزيء المركب الذي تم نترجته :

(34) $ALCL_3 + N_2O_4 \longrightarrow CL_3ALNO_2^{-}.\overset{+}{N}O_2$

$\xrightarrow{C_6H_6} [C_6H_6(H)(NO_2)\overset{+}{H}]\,(NO_2ALCL_3)^{-}$

وذرة الهيدروجين المرتبطة بذرة الكربون المرتبطة بمجموعة النترو تتناثر لتشكل نترو البنزين .

استعمل Titov التقنية التالية من أجل النترجة : أُشبع مزيج من هيدروكربون وكلوريد الألمنيوم بثاني أكسيد النتروجين . ويحدث تفاعل ناشر للحرارة وتذوب وتنحل $ALCl_3$ إن كثافة التفاعل تقل وتنخفض بعد إذابة كل كلوريد الألمنيوم . إن إشباع المزيج بـ NO_2 قد توقف عند النسبة 95 % من الكمية النظرية . بعد ذلك يتم قذف وطرد ثاني أكسيد النتروجين غير المتفاعل وذلك بإمرار CO_2 ، ينفصل مركب النترو بالحالة السائلة عن ملح الألمنيوم الصلب ، ويبلغ الناتج لمشتقات النترو من التولوين وكلورو البنزين 88 % و 96 % من الكمية النظرية بالنسبة للتولوين وكلورو البنزين .

تفحص Bogdanov نترجة المركبات العطرية بثاني أكسيد النتروجين بوجود ثالث كلور الحديد ، وقد افترض أنه في المرحلة الأولى من التفاعل يتشكل مركب معقد :

$FeCl_3 - - C_6H_6(H)(NO_2)(H)(ONO)$

والكلورين الذي تم تقديمه لمزيج ينشط تفاعل النترجة وذلك بواسطة تعزيز تفكك المركب المعقد إلى نترو البنزين وثالث كلور الحديد والأخير يشترك ثانية في التفاعل . ومن بين تجارب Topchiev الأخيرة يجب ذكرها وفيها يُستخدم فلوريد البورون كوسيط من أجل النترجة بثاني أكسيد النتروجين . وعند الدرجة 55–50°م وبـ N_2O_4 إلى نسبة مولية من البنزين 1:0.5 حصل على 18% من المردود النظري . وقد تفحص G.B.Bachman وأتباعه تأثير ثلاثي فلوريد البورون والمركب المعقد لثاني أكسيد النتروجين المشكل بواسطة اتحاد المركبين عند الدرجة ∴°م :

$$BF_3 + N_2O_4 \longrightarrow [F_3B \longleftarrow NO_2]^- NO_2^+ \quad (35)$$

ملح المركب البلوري

يؤثر هذا الملح المعقد على البنزين ليعطي نترو البنزين (بمردود 40%) وكمية صغيرة (1.5%) من m- ثاني نترو البنزين عند الدرجة ∴°م . وعند درجة حرارة الغرفة يتشكل فقط m- ثاني نترو البنزين بمردود 7% .

إن مفعول هذا الكاشف على نفتالين ذو أهمية ، ويتشكل مزيجاً من أيسومرات ثاني نترو النفتالين بمردود 65% ، وتصبح النسبة 1.5–1.8 أيسومر ، 1:2 ، ومقلوب (عكس) النسبة المستحصل عليها بواسطة النترجة بمزيج النترجة العادي .

5 . د . النترجة بثاني أكسيد النتروجين بوجود السيليكا المنشطة :

وجد كل من Mckee و Wilhelm أن المردود العالي من نترجة البنزين بثاني أكسيد النتروجين بالحالة البخارية قد تم الحصول عليه عند الدرجة 310°م. وكان المردود بوجود السيليكا الحفازة أعلى من المردود الذي حصل عليه بدون الوسيط ويصل إلى 83.6 % تشكل كذلك نترو الفينول بمردود يرتفع مع ارتفاع درجة الحرارة ، بحيث يكون منتج التفاعل الأساسي عند الدرجة 330°م . وقد

افترض العلماء أن التأثير الحفاز للسيليكا المنشطة هو من نوع خاص ولا يشتمل فقط على ربط (تقييد) الماء المشكل خلال عملية النترجة .

5 . هـ . النترجة الضوئية (الفوتونية) بثاني أكسيد النتروجين :

يؤكد Gorislavets أن النترجة للبنزين أو نترو البنزين بثاني أكسيد النتروجين تحدث بسهولة نتيجة الإشعاع بأشعة بعض الأطوال الموجية المعينة والتي تنشط ثاني أكسيد النتروجين وهكذا فإن البنزين تتم نترجته بشكل كمي عند موجة طولية تبلغ 4000−7000°A وعند درجة حرارة تبلغ 55−60°م . المردود العالي من ثاني نترو البنزين يستحصل عليه عند أطوال موجية تبلغ 1800−2900°A . إن تجارب واختبارات العلماء الآخريين لم تتفق مع نتائجه Hastings و Masten .

ومن جهة أخرى فإن Lippert و Vogel يؤكد أنه عند التعريض للإشعاع بضوء فوق بنفسجي ذو كثافة عالية فإنه مركبات النترو تخضع لتفكك إلى جذور حرة :

$$ArNO_2 \longrightarrow Ar^{\bullet} + {}^{\bullet}NO_2 \quad (36)$$

وبالاعتماد على هذا ، يمكن لتوصل إلى نتيجة مفادها أن الاختلافات في النتائج التي حصل العماء قد تكون بسبب الاختلاف في كثافة الإشعاع المستخدم.

6 . خامس أكسيد النتروجين (بلا ماء حمض النيتريك) :

كما هو معروف جيداً ، فإن خامس أكسيد النتروجين هو منتج صلب بلوري ، عديم اللون ينصهر عند الدرجة 30°م وقد اُستخدم خامسأكسيد النتروجين أولاً كعامل نترجة من أجل نترجة -o السيللوز Hoitsema Berl و Klaye

وقد اقترح Titov في عام 1941 أن خامس أكسيد النتروجين يخضع لتفكك heterolytic .

$$N_2O_5 \rightleftharpoons NO_2^+ + NO_3^-$$

(37)

ووجود أيون النترونيوم هو السبب في إضفاء ميزات وخواص النترجة لخامسكسيد النتروجين . درس Ogg حرارة الذوبان يلا ماء حمض النيتريك في الماء وعلى أساس النتائج التي حصل عليها توصل إلى نتيجة مفادها أن المركب يخضع للتفاعلات التالي : a ، b ، c ، D .

$$N_2O_5 \longrightarrow NO_3 + NO_2 \quad (a)$$

$$NO_3 + NO_2 \longrightarrow N_2O_5 \quad (b)$$

$$NO_3 + NO_2 \longrightarrow NO_2 + O_2 + NO \quad (c)$$

$$NO + N_2O_5 \longrightarrow 3NO_2 \quad (d)$$

يتطابق وينسجم التفاعل (a) مع التفاعل (37) والتفاعل (c) يستمر ببطء مقارنة مع التفاعل (b) بينما على النقيض من ذلك فإن التفاعل (d) يكون تفاعلاً سريعاً . وبشكل عام فإن تفاعل تفكك لـ N_2O_5 والذي يبدو أنه بالدرجة الأولى حسب رأي Smith و Daniels و Johnston وأتباعه هو في الحقيقة ناتج (نتاج) للتفاعلات (a و b) وبالدرجة الثانية التفاعلات (c و d) وفي الواقع وجد Johnston أن تفكك خامس أكسيد النتروجين بوجود ثاني أكسيد النتروجين هو تفاعل من الدرجة الثانية .

$$N_2O_5 \rightleftharpoons .ONO_2 + .NO_2$$

وفي عام 1951 وجد Titov و Shchitov عند فحص واختبار تأثير بلا ماء حمض النيتريك على البارفينات العادية والبارفينات الحلقية أنه بوجود مذيب خامل يبدأ التفاعل عند الدرجة 0°م مع إنبعاث للحرارة ، تتشكل استيرات حمض النيتريك في التفاعل الذي يستمر خلال المراحل التالية :

$$R + .ONO_2 \longrightarrow RONO_2 \quad (38)$$

$$RH + .ONO_2 \longrightarrow R^{\cdot} + HONO_2$$

فمثلاً ، من الهكسان n- يستحصل على نترات كحول الهكسيل n- الثانوي :

$$C_6H_{14} \xrightarrow{+NO_2} C_6H_{13} \xrightarrow[-NO_2]{+N_2O_5} C_6H_{13}ONO_2 \qquad (39)$$

n- هكسان — 2- هكسيل — 2- نترات الهكسيل

يتفاعل NO_2 المتشكل في التفاعل (39) بالاتحاد مع (8) ليعطي مركب النترو مع الإستير .

في تفاعلات N_2O_5 مع الأوليفينات المنتجات المستحصل عليها لها البنى والتراكيب التي تؤكد وتثبت وجهة نظر Titov حول التفكيك heterolytic لـN_2O_5 إلى $NO_2^{\oplus}$ و NO_3^- ومثلاً : عند نترجة هكسان الحلقي مع خامس أكسيد النتروجين ، حصل كل من T.E و Stevens و Emmons على ثلاثة مركبات : نترات النترو (I) و (II) وكذلك أوليفين النترو (III) .

(40)

ويقترحوا آلية التفاعل التالية :

$\rightleftharpoons$ NO 2 + NO 3 - NO 2 O 2NO

وقد وجد G.B.Bachman و Hokama مؤخراً أن خامس أكسيد النتروجين يشكل مركباً معقداً مع ثلاثي فلورايد البورون $BF_3.N_2O_5$. والمركب هو سائل مستقر عديم اللون بوجود البارفينات المتعددة الكلورة ومادة صلبة بيضاء في نتروبارافين . وهو يتفكك عند الدرجة 75°م مع إنبعاث أدخنة بنية اللون .

ويقترح G.B.bachman و Dener أن للمركب البنية والتركيب التالي :

$$(F_3B \leftarrow ONO_2)^- NO_2^+$$

يبدو أن المركب هو عامل نترجة قوي إلى حد ما أكثر من المزيج اللامائي لـHNO_3-H_2SO_4 يتفاعل نترو البنزين مع 2مول من المركب المعقد في رباعي كلوريد الكربون ليعطي مردود 86% من ثاني نترو البنزين -m بعد مرور 18ساعة عند الدرجة 75°م ليشكل حمض ثاني نترو بنزويل 3،5 (70 % كمردود) وحمض نترو بنزويك -m (9.35 كمردود) .

يشكل المركب المعقد مركب إضافة جزيئي مع m- ثاني نترو البنزين بدرجة انصهار 89.5°م .

7 . آ . كلور النيتريل (كلور النيترونيوم NO_2Cl) :

وُجد من قبل Steinkopf و Kühnel أنه ما يسمى بكلور النيتريل هو عبارة عن عامل مسئول عن النترجة والكلورة لهيدروكربونات العطرية إلا أن التفاعل يمكن أن يكون إنتقائياً (اختيارياً) . وهكذا فإنه يتشكل فقط -o نترو فينول وذلك عندما يتفاعل كلور نيتريل بشكل متبادل مع الفينول في درجة حرارة دون درجة حرارة الغرفة ولكنه يمكن الحصول على 4،2 ثاني كلورو 6–نتروفينول في درجة

حرارة الغرفة . يتم كلورة النفتالين ونترجته بشكل آني ليعطي α نترو و α كلورو نفتالين . وقد تم الحصول على نتائج مفيدة مع البنزين ، وفي درجة حرارة الغرفة ، يذوب كلور النيتريل مع البنزين بدون التفاعل ، وعندما يسخن يتبخر كلور النيتريل بشكل غير متبدل . وعندما يتم تسخين البنزين وكلور النيتريل تحت الضغط ، يتشكل 1-كلورو -2 نتروهكسادين الحلقي ويتفكك ، لينتج نترو البنزين . ومن جهة أخرى ، درس Price و Sears تفاعلات كلور النيتريل مع المركبات العطرية المختلفة بوجود كلور الألمنيوم وقد وجدا أن الفينول ، والأنيسول والنفتالين تميل للخضوع لانحلال التأكسد . وفي حالة النفتالين ، حصلا على نسبة 31 % كمردود من نترو نفتالين ، بينما مع الأنيسول والفينول كانوا قادرين على عزل فقط كميات ضئيلة من مركبات النترو بدون أي دليل على الكلورة .

وجد Goddard وأتباعه أن كلور النيتريل في محاليل متنوعة عند درجة حرارة الغرفة وما دون -10°م) يكلور أكثر من أن ينترج التولوين ، m و p الزايلين والميستلين وهكذا ، يعطي الزايلين p 2،5 ثاني كلورو -p- الزايلين . والتفاعل الأساسي مع الأنيسول كان الكلورة ومع نترجة الفينول عندما تكون درجة حرارة النترجة دون (-80°م) فإنه يتشكل o و p نترو الفينول . وفي درجة حرارة الغرفة تحدث الكلورة لتعطي 2،4 ثاني كلورو 6-نترو فينول و3،6 ثاني كلورو -2 نتروالفينول .

تفحص كذلك كل من Steinkopf و Kühnel تأثير كلوريد النتريل على الإيثلين وأكدا أنه يتشكل فقط 1،2 ثاني إيثان . إلا أن Petri يقول أن تشكل 1كلورو-2 نتروإيثان بمردود 45 % و2 نترات كلورو إيثيل بمردود 55 % ويثبت Ville و Dupont ويبرهنا على تشكل 1كلورو-2 نتروإيثان بمردود 50 % وأكد Goddard (III) على النتائج التي حصل عليها Petri ، Price و Sears قد أدت إلى الحصول على 2-كلورو-1نتروبروبين من البروبين . وهكذا

فمن الواجب تقبل فكرة أن التفاعل الأساسي للإيثلين (والأوليفينات بشكل عام) مع NO_2Cl هو كالتالي :

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2CL \\ | \\ CH_2NO_2 \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2ONO \end{matrix} \qquad (42)$$

وبالنسبة لـ Goddard ، فإن السيتيرين يتفاعل مع كلور النتريل ليعطي 2،1ثاني كلورو 1–فينيل نفتالين بمردود 70–80 % . ويُعتقد بوجود منتج آخر 1–كلورو –2نترو–1–فينيل إيثان ، ولكن لا يمكن عزله وفصله ، وعند التقطير يتفكك ، مع إنبعاث HCl ويستحصل على نترو السيترين –∞.

وأخيراً استخدم T.Urbanski و Siemaszko كلوريد النتريل بالحالة الغازية إلى سيليلوز النترات -o . وقد حصلوا على منتج مستقر حاوي على 12.2% من N .

وبالاعتماد على تشكل نتريت كلورو ألكيل (مثل : 2–نتريت كلورو إيثيل من الغثيلين) توصل Goddard إلى خلاصة مفادها أن كلور النيتريل يمكن تعريضه لـ heterolysis .

$$CLNO_2 \longrightarrow CL^+ + NO_2^- \qquad (43)$$

هذا التفكك سوف يؤكد بواسطة الفعل والتأثير المكلور للمادة .

7 . ب . فلور النيتريل (فلور النترونيوم NO_2F.) :

إن فلورايد النتريل هو مادة غازية والتي تصبح سائلة عند الدرجة 73°م ويتصلب عند الدرجة Ca –160°م . وحُضر فلور النيتريل لأول مرة من قبل Ruff و Manzel و Neumann في عام 1932 بواسطة التأثير بالفلور على ثاني أكسيد النتروجين . ومن ثم حسَّن وطوّر C.Hetherington Aggnsley و Robinson الطريقة في عام 1954 بواسطة التأثير بالفلور على نتريت الصوديوم الجاف .

يتفاعل فلور النيتريل مع حمض الكبريت وذلك حسب الموازنة التالية (Hub Hetherington و Robinson) .

$$NO_2F + H_2SO_4 \longrightarrow NO_2^+ + HF + H_2SO_4^- \quad (44)$$

بعد ذلك يصبح التفاعل قابلاً للعكس :

$$HF + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons HSO_3F + HSO_4^- + H_3O^+ \quad (45)$$

وعلى أساس المعادلة والموازنة (45) فمن المتوقع أن يكون فلور النيتريل في حمض الكبريت عامل النترجة (بالإضافة إلى ذلك فهو يمتلك تأثيرات Fluorinating و Sulphofluorinating .

8 . ثلاثي أكسيد النتروجين (بلا ماء حمض النتروز) :

على الرغم من أن N_2O_3 الصلب يمكن أن يتواجد كمركب نقي (درجة انصهار Ca – 102°م) إلا أنه بالحالة السائلة يبدأ بالتفكك في الحال ويتواجد فقط في درجة منخفضة تحت ضغط حاوي على أكسيد النتروجين الحر وعند درجات الحرارة التي تزيد عن – 100°م يبدأ التفكك ويتم إغناء الحالة الغازية بأكسيد النتروجين والحالة السائلة بثاني الأكسيد .

وهكذا فإن السائل (ذو اللون الأزرق المائل للأخضر) والذي وصف بأنه N_2O_3 هو محلول مؤلف من كميات كبيرة أو صغيرة من NO_2 في N_2O_3 .

وقد أعطى كل من d,ore و Tarte بالاعتماد على الطيف ما تحت الأحمر للمركب صيغته التركيبية التالية :

$$\begin{matrix} NO \\ | \\ NO_2 \end{matrix}$$

(حيث تعطي الرابطة N-N رباط امتصاص شبيه بذلك الذي تقدمه N_2O_4) .

ومن المفترض أن آلية تفكك ثلاثي أكسيد النتروجين تشتمل على انفصاله إلى كميات مختلة التناسب لأيونات نتروزونيوم والنتريت :

$$N_2O_3 \longrightarrow NO^+ + NO_2^- \quad (46)$$

وبالتالي فإن تشكل مركبات النتروزو (نتروزو -C ونتروزو -o –أي استيرات حمض النيتروزو) يكون أمراً ممكناً ، يتحد ثلاثي أكسيد الرنتوجين مع ثلاثي فلور البورون ليشكل ملح معقد والذي يجب أن تكون بنيته وذلك كما افترضها G.B.Bachman و Hokama إما :

$(F_3B \leftarrow NO_2)^- NO_2^+$ أو $(F_3B \leftarrow NO)^- NO^+$

وبسبب الصيغة المزدوجة ، فإن المركب يمكن أن يقوم بدور عامل نترتة (ديأزة) وعامل نترجة .

وقد وجد Bachman و Hokama أنه قد تمت نترجة البنزين بواسطة مركب معقد وبمردود 5–6% بينما شكل نترو تولوين الصمغ الراتنجي ولكن إذا ما تمت نترجة التولوين في نترو إيثان ، وبعد ذلك 56% من نترو تولوين ، 1% من نترو تولوين - p و 3% من 2,4 ثاني نترو تولوين يمكن الحصول عليها ، ويمكن نترجة نترو تولوين -o إلى 2,4 ثاني نترو تولوين بواسطة المركب المعقد بمردود 40 % .

إن العلماء المذكورين أعلاه قاموا بديأزة الأنيلين بالمركب المعقد وحصلوا على فلورو بنزين . ومؤخراً أوضح Tedder بأنه بالتأثير المباشر للمركب المعقد على هيدروكربونات العطرية يمكن الحصول على أملاح ديأزونيوم .

9 . حمض النيتريك بوجود نترات الزئبق :

إن التأثير الحفاز لنترات الزئبق في نترجة انثرا كوينون مع حمض النيتريك قد لوحظ في عام 1906 من قبلل Holdermann ، وبعد ذلك الحين بقليل لاحظ كل من Wolffenstein و Boters أن التأثير النوعي لنترات الزئبق على تشكل منتجات نترجة البنزين ، وقد أوضحا أنه عند تركيز معين لحمض النيتريك ، تتشكل على الأغلب نترو فينول (تفاعل oxynitration) .

وفي دراساته الأخيرة وجد Wolffenstien أن مجموعة هيدروكسيل يمكن تقديمها وبهذه الطريقة إلى الحلقة العطرية وهذا ليس فقط في حالة البنزين بل كذلك مع مشتقاته فمثلاً ، يعطي البنزويك ثلاثي نترو -m حمض هيدروكسي بنزويك وذلك بوجود نترات الزئبق .

COOH
O_2N — — NO_2
OH
NO_2

وقد عزل Broders عن منتجات النترجة مركب زئبقي عضوي والذي له الصيغة التالية :

Hg
NO_2 NO_2
NO_2 NO_2

وعلى هذا الأساس اقترح Desverdnes آلية من أجل النترجة بوجود نترات الزئبق والتي تفترض تشكل ثاني فينيل الزئبق كمنتج متوسط .

يتشكل كذلك نترو البنزين بالإضافة إلى نترو فينول وهذا قد شُرح من قبل Desvergnes وذلك حسب سلسلة التفاعلات التالية : (47)

وقد انتقد Zakharov وجهة نظر Desvergnes . وبالاعتماد على تجاربه وخبراته ، اقترح آلية مختلفة للتفاعل . ويعتقد أن الوسيط يضعف أصلاً (بشكل أولي) استقرارية الحلقة العطرية بواسطة تمزق الرابطة المضاعفة عند اقتراب نترات الزئبق مثل :

$$C_6H_6 + Hg(ONO_2)_2 \longrightarrow C_6H_6(OHgONO_2)(NO_2) \longrightarrow C_6H_4(OH)(NO_2) + HNO_2 + Hg(OH)(NO_2)$$

وسوف يتشكل نتروالبنزين كنتيجة للتفاعلات التالية :

$$C_6H_6 + Hg(ONO_2)_2 \longrightarrow C_6H_6(OHgONO_2)(NO_2) \longrightarrow C_6H_5NO_2 + Hg(OH)(NO_2)$$

وقد وجد Zakhar oue أن النترجة بالأوكسجين "oxynitration" تستمر بشكل أفضل عند التركيز 60% لحمض النيتريك . وقد وجد Davis , وبعد ذلك Blechta و Páterk أنه نتيجة لنترجة التولوين بوجود نترات الزئبق ، يمكن الحصول بالإضافة إلى نتروتولوين على ثلاثي نترو -m cersol وحمض نترو بنزويك - p .

شرح العلماء آلية التفاعل وذلك بافتراض تشكل التولوين والمركب المعقد الملحي الزئبقي كمرحلة أولى . وعند تفكك المركب المعقد بواسطة تأثير حمض النيتريك ، يتم نترجة هيدروكربون المنشط والمشكل بهذه الطريقة .

وبالنسبة لـ Kholevo و Eitington فإن نترجة الزايلين -m تؤدي إلى تشكل حمض 4– نترو–3 حمض ميثيل بنزويك . وهنا كذلك تعزز نترات اللزئبق أكسدة مجموعة الميثيل .

وقد وجد Daris وأتباعه أن كلورو البنزين يخضع لنترجة بالأوكسجين وذلك عن طريق تأثير 65 % من حمض النيتريك مع تشكل ثلاثي نترو -m- كلورو فينول مع كلورو نترو بنزين ، بينما النفتالين عندما تتم نترجته مع حمض مخفف أكثر ، مثلاً عند تركيز 65% فإنه يعطي مردوداً من 4،2 ثاني نترو -α- نفتول بالإضافة إلى 2–نترو–α النفتول .

ولشرح التفاعل اقترح Davis الآلية التالية :

إلا أن شرح آلية التفاعل ، الذي قدمه Titov و Lapten يبدو أكثر قبولاً احتمالاً وكاملاً . فقد اقترح Laptive وبعد ذلك Titov و Lapter أن النترجة بوجود أملاح الزئبق تستمر حسب المراحل التالية :

1 – تشكل مركب الزئبق العطري :

$$ArH + Ag^{2+} \rightleftharpoons Ar\langle^{H}_{Ag^{2+}} \xrightarrow[-NO_3]{+NO_2} ArHg^{+} \underset{}{\overset{+NO_3}{\rightleftharpoons}} ArHgNO_3$$

2 – تشكل مركب النتروزو بواسطة تفاعل مركب الزئبق العطري مع N_2O_4.

$$ArHgNO_3 + NO—ONO_2 \longrightarrow Ar\langle^{Hg(ONO_2)\,---\,O}_{N\,—\,O} \rangle NO$$

$$\longrightarrow ArNO + Hg(NO_3)_2$$

3 – تحول مركب النتروزو إلى مركب النترو تحت تأثير أكاسيد النتروجين وأيون الهيدروجين .

قد يتألف التحول ببساطة من الأكسدة أو يكون نتيجة لتفاعل أكثر تعقيداً . فمثلاً ، يمكن تحويل نتروزو تولوين إلى نترات ديأزونيوم تحت تأثير حمض النتروز . وقد Bamberger في عام 1918 أن نتروزو البنزين يمكن تحويله

$$\text{(2-nitroso-toluene: NO, CH}_3\text{)} + 2NO \longrightarrow \text{(N}_2\text{NO}_3\text{, CH}_3\text{)} + \text{(OH, CH}_3\text{)} \xrightarrow[(NO_2)]{HNO_3} \text{(OH, O}_2\text{N, CH}_3\text{, NO}_2\text{)} \quad (53)$$

إلـى نتـرات بنـزين ديـأزونيوم تحـت تـأثير حمـض النتـروز . وبالنسـبة لـ Bambergger و Nesmeyanove فإن المركبات الزئبقية العطرية تعطي نترات لمركبات ديأزونيوم المرافقة تحت تأثير N_2O_3 ، وبشكل مماثل كذلك من خلال مركبات النتروزو .

اقتـرح Titov و Lapter إمكانيـة التحـولات بمسـاعدة أيـون الهيـدروجين ، المسببة لاختزال مركبات النتروز إلى مشتقات هيدروكسيل أمين وتتبع بالأكسد:

NO, CH3 —(H+ / H2O)→ NO, CH3 → NO, CH3, OH →

NO2, CH3, OH → NO2, CH3, O2N, OH → NO2, CH3, O2N, NO2, OH

بالإضـافة إلـى أنـه قـد تتشـكل مشـتقات ثـاني فينيـل هيدروكسـيل أمـين وثـاني نتروتولوين -p :

N, OH, CH3, NO, CH3 ; O2N, NO2, CH3

ويبـدو من المؤكد أن تفاعل النترجة بالأوكسجين بوجود أملاح الزئبق يستمر من خلال تشكل نترات فينيل الزئبقي . ويرجح الكثير من العلماء فكرة عزل نترات

فينيل الزئبق عن مزيج التفاعل في حمض النيتريك المخفف ونذكر من هؤلاء : Carmack وأتباعه ، Titov و Lapter وكذلك Broders . وإذا تشكل مركب نتروزو وسطي (متوسط) في التفاعل ، فإن هذا التشكل يجب أن يعزى للتفاعل بين نترات فينيل الزئبق وحمض النتروز . وهذا الرأي ، يعتمد على التجارب المبكرة لـ Bayer Bamberger ، Smith and Taylor قد برهن عليها وأثبتها Westheimer ، Seyel ، Schram الذين اعتبروا أن مركب النتروزو المشكل عن المركب الزئبقي العضوي هو المنتج الوسطي الأساسي في تفاعل Wolffenstein و Böters . يلعب ثاني أكسيد النتروجين دوراً هاماً في التفاعل . وهذا المركب هو المسئول عن تحول نترات الزئبقي إلى مشتقات نتروزو :

Westheimer وأتباعه صاغوا آلية التفاعل حسب الطريقة التالية :

$$C_6H_6 + Hg(NO_3)_2 \rightleftharpoons C_6H_5HgNO_3 + HNO_3 \quad (55أ)$$

$$C_6H_5HgNO_3 + N_2O_4 \longrightarrow C_6H_5NO + Hg(NO_3)_2 \quad (55ب)$$

ونتروزو البنزين المتشكل في التفاعل (55ب) يمكن بعد ذلك أن يتفاعل بواحدة من هاتين الطريقتين :

$$C_6H_5NO + 2NO \longrightarrow C_6H_5N \equiv N + NO_3^- \quad (55ج)$$

$$C_6H_5N \overset{+}{\equiv} N + H_2O \longrightarrow C_6H_5OH + N_2 + H^+ \quad (55ء)$$

$$C_6H_5OH + HNO_3 \xrightarrow{NO_2} o\text{-}C_6H_4(OH)NO_2 \text{ and } p\text{-}C_6H_4(OH)NO_2$$

(55هـ)

أو (2)

(55 و)

أكسدة وإعادة ترتيب

NO

OH

O_2N

إن أحادي نتروفينول المشكل إما بواسطة التفاعل (55 هـ) أو بواسطة التفاعل (55 و) تتم نترجته بعدئذ إلى فينولات ثاني نترو فينولات ثلاثي نترو وذلك إن كان تركيز حمض النيتريك عالياً ومرتفعاً بما فيه الكفاية .

إن الصياغة التي قدمها Westheimer لآلية التفاعل تبدو وكأنها الأكثر دقة من بين كل المحولات التي جرت لتقديم وإيضاح آلية (النترجة بالأكسجين) .

واقترح Lapter الآلية التي تعتمد على التفاعلات (1/55) و (2/55) وتتبع بتشكل لهيدروكسي فينيل هيدروكسيل أمين -p .

NO → ($-H_2O$) NHOH / OH → (NO_2) NO / OH → (NO_2) NO_2 / OH →

NO_2 / NO_2 / OH → NO_2 / O_2N / NO_2 / OH

إن لم يحتوي حمض النيتريك على أكاسيد النتروجين ، فإنه قد يحدث تفكك معكوس ومقلوب لمركب الزئبق العضوي وذلك كما أوضحه Baryshnkova و Titov .

$$Ar—HgNO_3 + HNO_3 \rightleftharpoons Ar—H + Hg(NO_3)_2$$

وعند تركيز كافي لحمض النيتريك ، يستبدل الزئبق بمجموعة النترو . ويمكن إيضاح هذا بواسطة التفاعلات التالية التي أوردها Ogata و Tschida :

HgCl, NO_2 —(HNO_3 المركز)→ NO_2, NO_2

ومن المهم الإشارة إلى أنه إذا كان مركب النترو العطري هو المادة المنترجة ، فإن إضافة نترات الزئبق إلى حمض النيتريك ليس له تأثير على التفاعلل . فمثلاً ، تتم نترجة نترو البنزين إلى ثلاثي نترو البنزين بنفس المردود وذلك بوجود أملاح الزئبق أو بغيابها .

ويمكن شرح هذا من خلال حقيقة أن مركبات النترو مثل نترو البنزين لا تعطي مركبات إضافة مع أملاح الزئبق .

وقد وجد Wrigght وأتباعه أن الزئبق + كمية صغيرة من الألمنيوم (Ca 2 %) والمنغنيز (Ca 5 %) هو وسيط أكثر فعالية وكفاية ممن الزئبق لوحده .

وقد أظهرت التجارب والإختبارات أن الزئبق يزيد من معدل ونسبة التفاعل بينما المنغنيز على الرغم من انه ليس له تأثير على التفاعل الأساسي ، يساهم في الأكسدة الكاملة لحمض أوكساليك والذي سوف يلوث منتج التفاعل . ومن المفيد الإشارة إلى ملاحظة العلاء المذكورين أعلاه حول أن إضافة النحاس وخاصة الفاناديوم يمنع التفاعل .

وجد Mckie أن مردود منتج النترجة يكون أعلى عندما تكون نترات الزئبق موجودة في حمض النيتريك . وهكذا فعلى سبيل المثال ، فينانثرين ، عندما يُنترج بحمض النيتريك اللامائي بوجود $Hg(NO_3)_2$ يعطي نترو فيناثيرين بمردود أعلى

بنسبة 13 % مما هو عليه عندما يستخدم حمض النيتريك لوحده . وبالمثل فإن المردود من مشتقات النترو للفينول والنفتول α يمكن أن تزداد بإضافة نترات الزئبق إلى حمض النيتريك المخفف .

وقد جرت العديد من الدراسات الصناعية لفحص إمكانية استخدام طريقة النترجة بالأكسجين من أجل الإنتاج التجاري لحمض البكريك . إلا أنهم فشلوا في تأمين طريقة موثوقة من أجل التطبيق الصناعي .

10 . خلطات النترجة بعوامل الأكسدة القوية :

طوّر كل من Y.Urbanski ، Semenczuk طريقة للنترجة بالأكسجين ، والتي تتكون من نترجة هيدروكربونت العطرية التي تحتوي على سلسلة جانبية أليفاتية باستخدام خلطات نترجة حاوية على عوامل أكسدة قوية مثل : Cro_3 .

يمكن نترجة التولوين ليعطي حمض نترو بنزويك p ونترو تولوين -p ليعطي حمض 2،4 ثاني نترو بنزويك :

CH_3 (toluene) → [HNO_3 / H_2NO_4, (d 1.40), CrO_3 25°م] → COOH / NO_2 (p-nitrobenzoic acid) (58)

CH_3 / NO_2 (p-nitrotoluene) → [HNO_3 / H_2NO_4, (d:1.50), CrO_3 50°م] → COOH / NO_2 / NO_2 (2,4-dinitrobenzoic acid) (59)

11 . حمض النتروز كوسيط نترجة وعامل نترجة :

إن اسم (حمض النتروز) يطلق على المواد التي تعطي HNO_2 وذلك عندما تذوب في الماء . وهكذا ، لا يعتبر فقط N_2O_3 بلا ماء حمض النتروز بل ثاني أكسيد النتروجين والذي كما هو معروف يعتبر كبلا ماء حمض النيتريك – النتروز الممزوج .

وقدم Ingold وأتباعه تفكك ثاني أكسيد النتروجين وبلا ماء حمض النتروز حسب الطريقة التالية :

$$2N_2O_4 + H_2O \rightleftharpoons N_2O_3 + 2HNO_3 \quad (60)$$

$$NO + NO_2 \rightleftharpoons N_2O_3 \rightleftharpoons NO^+ + NO_2^- \quad (61)$$

يجذب أيون النتروز NO_2^- بروتون وبهذا يسهل تأثير (الفعل) النترتة لأيون النتروزونيوم NO . وفي بحثه حول حركية النترجة والتي تم الإشارة إليها مسبقاً، وجد Martinsen أنه في نترجة الفينول بحمض النيتريك ، حمض النتروز إن كان موجوداً ، فإنه يعمل كوسيط في عملية النترجة . ووجود حمض النتروز يعتبر هاماً وضرورياً من أجل البدء بالتفاعل وتتشكل كميات أخرى في تفاعل أكسدة الفينول بحمض النيتريك الذي يترافق مع تفاعل النترجة وهكذا فإن تفاعل الفينول المنترِج هو تفاعل وسيطي (حفاز) ذاتي .

واستدل Arnall من بحوثه ودراساته حول نترجة الفينول في محلول كحولي أو محلول حمض الأستيك (حمض الخل) أنه فقط حمض النتروز قد تشكل أولاً كنتيجة للتفاعلات الجانبية وبعد ذلك حدثت التفاعلات التالية :

$$HNO_3 + HNO_2 \longrightarrow N_2O_4 + H_2O \quad (62)$$

$$C_6H_5OH + N_2O_4 \longrightarrow NO_2^{\cdot}C_6H_4^{\cdot}OH + HNO_2 \quad (63)$$

وبالاعتماد على تجارب وخبرات Arnall ، استنتج Zawidzki المعادلة التالية من أجل الحصول معدل ونسبة نترجة الفينول :

$$\frac{dx}{dt} = K(a - x)(B - X)(C - x)$$

حيث X هي تركيز نتروفينول المشكل للتو ، و a ، b ، c هي التراكيز الأولية للفينول ، حمض النيتريك وحمض النتروز : (a-x) (b-x) (c-x) هي تراكيز هذه المركبات بعد مرور وإنقضاء الوقت t . وثابت معدل التفاعل يساوي $K \cong 0.043$, أما Klemne و Schöller فقد اشتقا الصيغة التالية من أجل الحصول على معدل النترجة (V) بحمض النيتريك :

$$V = K[HNO_3]^{5/2}\,[HNO_2]^{1/2}\,c^2 \,.$$

حيث c هي تركيز المركب المنترج . ويمكن أن نرى من خلال هذه الموازنة ، أن حمض النتروز كعامل يزيد معدل ونسبة التفاعل ذو أهمية كبيرة . وتفحص Kartasher تفاعل الفينول مع حمض النيتريك بالتفصيل . ويفترض آلية النترجة للفينول مع حمض النيتريك حسب التالي :

1- يؤكسد حمض النيتريك الفينول ويشكل حمض النتروز.

2- يتفاعل حمض النتروز مع الفينول ليشكل نتروزو فينول .

3- يتأكسد نتروز فينول بحمض النيتريك إلى نترو فينول مشكلاً ثانية كميات جديدة من حمض النتروز :

$$HNO_3 \longrightarrow HNO_2 + O \qquad (64)$$

$$C_6H_5OH + HNO_2 \longrightarrow HO\text{-}C_6H_4\text{-}NO + H_2O \qquad (65)$$

$$HO\text{-}C_6H_4\text{-}NO + HNO_3 \longrightarrow HO\text{-}C_6H_4\text{-}NO_2 + HNO_2$$

(66)

وقد تبدى لنا أن إضافة حمض النتروز تخفض من بدء (شروع) درجة حرارة التفاعل ، وإضافة نتروزو فينول -P تؤثر على التفاعل بطريقة مماثلة . كما أن إضافة اليوريا لحمض النيتريك تؤدي إلى تخفيض معدل ونسبة التفاعل. وقد أعطى Veibel منهجاً للنترجة مشابهاً .

وقد ذكر Cohen و Wibaut في دراساتهم حول نترجة هيدروكربونات العطرية بمزيج من حمض النيتريك وبلا ماء حمض الخل مؤكدين على الفعل والتأثير الحفاز لحمض النتروز في مثل هذه الحالة أيضاً . وبينما يستمر التفاعل فإن تركيز حمض النتروز يزداد بسبب الفعل المؤكسد لحمض النيتريك على هيدروكربون .

وقد برهن Titov ، بعد أن تفحص مجموعة كبيرة من المركبات العطرية بما في ذلك الفينولات والنفتالين ... إلخ من أن حمض النيتريك النقي الخالي من حمض النتروز ليس له ميزات وخواص نترجة مطلقاً . وعامل النترجة الحقيقي (الفعلي) حسب رأي العالم Titove كان NO_2 كما ذكرنا مسبقاً. ومنهج Titove هو حسب التالي :

$$ArH + NO_2 \longrightarrow Ar\langle^{H}_{NO_2} \xrightarrow{NO_2} ArNO_2 + HNO_2 \quad (67)$$

وقد توصل Ingold وأتباعه عندما قاموا بفحص نترجة الفينولات والإيثرات الخاصة بها إلى نتيجة مفادها أن أيون النتروزونيوم ، $NO^{\oplus}$ يتشكل كنتيجة للتفاعلات الفرضية (a و d) .

$$HNO_2 + HNO_3 \rightleftharpoons H_2NO_2^+ + NO_3^- \quad (a)$$

$$NO^+ + NO_3^- \rightleftharpoons N_2O_4 \quad (b)$$

$$H_2NO_2^+ \rightleftharpoons NO^+ + H_2O \quad (c)$$

والتي افتتحت تفاعلات النترجة ، حيث الموازنة (c) مشتقة من الموازنات (a) و (b) . قد يتفاعل أيون النتروزنيوم حسب الموازنة التالية :

$$ArH + NO^+ \longrightarrow ArNO + H^+ \qquad (68)$$

ومركب النتروزو المشكل يتأكسد بسرعة إلى مركب نترو :

$$ArNO + HNO_3 \longrightarrow ArNO_2 + HNO_2 \qquad (69)$$

وقد لاحظ Schramm و Westheimer أنه عندما ينترج إيثر الفينيل مثل الأنيسول ، فإن وجود حمض النتروز يعتبر أمراً هاماً وضرورياً . ويعتقد هذين العالمين أن نتروزوأنيسول قد تشكل كمنتج وسطي (متوسط) كما في نترجة الفينول . وافتراضهم هذا يعتمد على حقيقة أن نتروزو أنيسول -p يعطي منتجات نترجة مطابقة للمنتجات التي يقدمها الأنيسول وبكلمات أخرى نتروأنيسول و 2،4 ثاني نتروفينول . وهكذا ، بالإضافة إلى النترجة ، يحدث انحلال جزئي لرابطة الإيثر . وقد لاحظ Reilly حدوث إزالة أريلة dearylation جزئية لثاني أريل الإيثر خلال عملية النترجة ونفس الملاحظة سجلها كل من Drumm و Barrett وعملية إزالة الأريلة dearylation التي لاحظها Schramm و Westhiemer قد برهن عليها Ingold وأتباعه . وعلى سبيل المثال ، فإن كلورو أنيسول -p عندما تتم نترجته بمحلول حمض النيتريك 6N بوجود حمض الخل عند الدرجة 20°م ، يعطي 4 كلورو 2 أنيسول بمردود 66 % و 4 كلورو– 2،6 ثاني نترو فينول بمردود نظري يبلغ 33 % . وبشكل آني تشكل مجموعة الميثيل بعد أن تنفصل عن كلوروأنيسول -p ، أسيتات الميثيل .

وقد حاول Cook و Bunnett شرح ظاهرة إنفصال وتجزأ مجموعة الميثيل كنتيجة لتشكل أيون أوكسونيوم المؤقت والذي كما هو معروف قادر على التخلي عن جذر الألكيل :

$$O_2N(H)C_6H_4{=}\overset{\oplus}{O}CH_3 \longrightarrow O_2N(H)C_6H_4{=}O$$

$$\longrightarrow O_2N\text{-}C_6H_4\text{-}OH$$

ومن جهة أخرى برهن Ingold وأتباعه أن وجود حمض النتروز في حمض النترجة يقلل من معدل ونسبة نترجة المركبات العطرية بشكل عام باستثناء الفينولات . ونفس الأمر صحيح بالنسبة لإيثرات الفينول (مثل الأنيسول) والتي من الصعب نترجتها بتراكيز عالية من حمض النيتريك في حمض الخل .

(مثل 6N) بوجود حمض النتروز ، بينما بتركيز منخفض لحمض النيتريك مثل (5N) يسرّع حمض النتروز التفاعل . يمكن أن يقوم حمض النتروز نفسه بدور عامل النترجة . وقد لاحظ هذا الأمر لأول مرة Niementowski و Koch . حصل Niementowski عن طريق تفاعل نتريت الصوديوم مع محلول : 3،4 bis(dimethylamine)toluene في حمض الخل على مشتق نترو :

(70)

بدرجة انصهار 63°م

وبشكل مماثل حضر Koch كلورو نترو ثاني ميثيل الأنيلين بواسطة التأثير بكمية متكافئة لنتريت الصوديوم على المحلول الحمضي لكلورو ثاني ميثيل الأنيلين -p وقد برهن على هذه النتائج كل من Pinnov و Schuster . قام العديد من العلماء بنترجة الأمينات العطرية ، بواسطة التأثير بنتريت الصوديوم على الأمين المذاب في حمض هيدروكلوريك أو حمض الخل . وهكذا فقد تم نترجة ثلاثي فينيل أمين ومشتقاته من الميثيل في حمض الخل من قبل Häusserman و Bauer و Rupe ، أما Brann و Zembruski و Tsuenta و Oda فقد قاموا بنترجة مشتقات ثاني ميثيل الأنيلين في حمض هيدروكلوريك ليعطي منتجات أحادي النترو .

وقد اكتشف Deninger أن حمض ساليسيليك يمكن نترجته بحمض النتروز ليعطي حموض أحادي نتروساليسيليك .

COOH, OH —(HNO_2, 15 – 40°م)→ COOH, OH, O_2N (71)

COOH, OH —(HNO_2, 60°م)→ COOH, OH, NO_2 (72)

وقد وجد T.Urbanski و Kuthiewicz أن o - نترو –8– هيدروكسي كوينولين عندما يُغلى مع محلول من نتريت الصوديوم في 10% من حمض هيدروكلوريك أو حمض الكبريت . فإنه يعطي 5،7 ثاني نترو –8– هيدروكسي كوينولين .

NO2 ، HONO ، NO2 ، NO2 ، N ، OH ، N ، OH (73)

يستعمل نتريت الصوديوم بكمية زائدة . والمردود من ثاني نترو -8- هيدروكسي كوينولين المستحصل عليه يتجاوز 30 % . وآلية هذا التفاعل لا تتألف من تشكل لمركب النتروزو الذي سوف يتأكسد إلى مركب النترو ، كما أن نترتة الفينول غير معروفة .

12 . حمض النتروز بوجود بيروكسيد الهيدروجين :

يتفاعل بيروكسيد الهيدروجين مع حموض النيتريك والنتروز ليشكل حموض فوق النيتريك Per nitric والذي من بينها يعتبر حمض Per nitrous المركب الأكثر تعريفاً وتحديداً . كما قدم كل من Baeyer و Williger إمكانية الحصول عليه بواسطة تفاعل إيثل هيدرو بيروكسيد مع نترات الألكيل .

ودرس Raschig تأثير بيروكسيد الهيدروجين على حمض النتروز ووجد أن مثل هذا المزيج يعتبر عامل أكسدة أقوى من أي المكونات المأخوذة بشكل منفصل ولم يكن Raschig مصيباً في أن يعزو بنية وتركيب حمض Pernitric HNO_4 ، إلى منتج التفاعل H_2O_2 مع HNO_2 . وقد أثبت Schmidlin و Massini لأن يكون حمض HO-ONO Pernitrous . جرت دراسات كثيفة ومتعددة حول حمض Penitrous من قبل Trifonov الذي وجد أن بيروكسيد الهيدروجين عندما يتفاعل مع حمض النتروز يشكل بيروكسيد N_2O_6 الذي يعطي حمض النتروز تحت تأثير الماء ، ويبدو المحلول أصفر اللون لبرهة قصيرة . وقد وجد Kortüm و Finckh أن الطيف الإمتصاصي للمحلول الأصفر كان مشابهاً لطيف أيون النترات ، مع وجود بعض الاختلافات

إن حركية تفاعل حمض النتروز مع بيروكسيد الهيدروجين قد درسها Shilov و Rybakov و Pal ، Shilov و Halfpenny و P.L.Robinson

النترجة بحمض Per nitrous :

إن أولى الفحوص حول نترجة البنزين بحمض Per nitrous قدمها Trifonov . وفي عام 1922 وجد أن نترو فينول -o كان منتج التفاعل ، ويقترح إمكانية تطبيق التفاعل من أجل الكشف عن البنزين ومركبات هيدرو كربونات العطرية الأخرى . وقد برهن على نتائجه هذه ، التجارب التي أجراها Halfpenny و R.L.Robinson . وتم الإيضاح أن هيدروكربونات العطرية يمكن نترجتها بحمض Pernitrous حتى في تراكيز حمضية منخفضة جداً (مثل 2 %) في درجة حرارة الغرفة .

إن معالجة هيدروكربون بالهيدروكسيل يحدث بشكل آني وفي حالات متعددة. والميزة الهامة حول هذا التفاعل هي أن مجموعة النترو تأخذ موقع meta مع الأخذ بعين الاعتبار المادة المستبدلة الموجودة مسبقاً . وإذا ما تم تقديم هيدروكسيل والنترو بشكل آني فإن مجموعة هيدروكسيل دوماً تأخذ موقع أورثو وبارا ، مع الأخذ بعين الاعتبار المادة المستبدلة الموجودة مسبقاً . كذلك تتشكل مشتقات ثاني فينيل . كذلك يعطي التولوين مشتقات النترو لـ (من) o و p Cresol بالإضافة إلى نتروتولوين وبنزألداهيد :

OH, O_2N, CH_3 — OH, O_2N, CH_3

يعطي نترو البنزين ، m- ثاني نتروالبنزين مع كميات صغيرة من الأيسومرات أو أورثو وبارا ، وكذلك مزيج من o و m و p نترو فينولات وكمية صغيرة من َ3،3 ثاني نتروثاني فينيل .

يتحول كلورو البنزين بشكل أساسي إلى m - كلورو نترو البنزين ويتشكل o- كلورو فينول و 2 نترو و 4 كلورو فينول . إن الناتج والمردود من مركبات النترو ليس عالياً ولا يتجاوز عادة 10 % . ولذلك فإن هذه الطريقة ليست بذات أهمية عملية على الرغم من أهميتها من الناحية النظرية . يؤمن التخفيف العالي لحمض النتروز خلال النترجة دليلاً على أن أيون النترونيوم لا يمكن أن يكون عامل النترجة في التفاعل . ويفترض Halfpenny و Robinson أن النترجة لا تحدث من خلال النترتة والأكسدة كما في حالة نتروفينولات وقد رفعوا من أهمية الفرضية التي تقول بأن تأثير النترجة لحمض Per nitrous يتألف من تشكل جذر عطري حر والذي يتفاعل مع ثاني أكسيد النتروجين ، ينفصل وينشق عن حمض Per nitrous :

$$HNOONO \longrightarrow NO^{\bullet} + {}^{\bullet}NO_2 \qquad (74)$$

$$C_6H_5X + HO \longrightarrow o\text{-}XC_6H_4OH \text{ and } p\text{-}XC_6H_4OH \qquad (75)$$

$$o\text{-}XC_6H_4OH + {}^{\bullet}NO_2 \longrightarrow 2\text{-}X\text{-}6\text{-}NO_2C_6H_3OH \qquad (76)$$

13 . المركبات العضوية كعوامل نترجة

13 . آ . إستيرات حمض النيتريك :

يمكن استخدام استيرات حمض النيتريك كعوامل نترجة بوجود حمض الكبريت في بعض الحالات في الوسط القلوي القوي .

إستيرات النيتريك في خلطات مع حمض الكبريت :

كان Raudnitz أول من جذب الانتباه لميزات النترجة لمحاليل نترات الإيثيل في حمض الكبريت . ومؤخراً في عام 1941 ، شرح Titov وجهة النظر التي تقول بأن مثل هذا المحلول يحتوي على أيون النترونيوم وأثبت L.P.Kuhn وجهة النظر هذه بواسطة المقاييس الكريومترية (كريومتر : ترمومتر لقياس درجات الحرارة الشديدة الانخفاض) . وقد أُستخدم محلول من نترات الإيثيل في حمض الكبريت من أجل نترجة المركبات العطرية . كما أن تطبيق واستخدام استيرات حمض النيتريك الأخرى هو أمر ممكن . وهكذا يقترح Bucherer إمكانية استخدام محلول من نترو السيليلوز في حمض الكبريت وذلك لنترجة البنزين إلى نترو البنزين ، بينما يقترح Plazck و Ropuszynski محاليل استيرات النيتريك للكحولات المتعددة ، مثل : نتروجليسيرين ، نترومانيت و Penta erythritol و tetra nitrate وذلك من أجل نترجة الهيدروكربونات العطرية .

تفحص مؤخراً Ropuszynski تأثير محلول نترو جليسرين في حمض الكبريت بشكل كامل وأشار إلى أن تفكك نتروجليسرين بواسطة حمض الكبريت ليشكل أيون نترونيوم من المحتمل أن يحدث على مراحل :

$$C_3H_5(ONO_2)_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons C_3H_5(ONO_2)_3H^+ + HSO_4^- \quad (77)$$

$$C_3H_5(ONO_2)_3H^+ \rightleftharpoons C_3H_5(OH)(ONO_2)_2 + NO_2^+ \quad (\text{77 أ})$$

ومع كمية زائدة من حمض الكبريت ، يتفكك ثاني نترات الجليسرين ليعطي أيونات نترونيوم أخرى ... إلخ .

وأخيراً يتشكل نتريك الاستير المضاعف وكبريت الجليسرول :

$$C_3H_5(OH)_2(ONO_2) + H_2SO_4 \longrightarrow C_3H_5(OH)(ONO_2)(OSO_3H) + H_2O \quad (ب77)$$

استيرات النيتريك في الوسط القلوي :

يمكن نترجة المركبات الحاوية على مجموعة ميثيلين فعالة في بعض الحالات باستيرات النيتريك بوجود كحولات الصوديوم . وهذه الطريقة معروفة من اجل الحصول على فينيل نترو ميثان من سيانيد البنزيل Wisilcenus و Endres ، Meisenheimer .

ويستمر التفاعل حسب التالي :

$$C_6H_5\underset{\underset{CN}{|}}{C}H_2 + C_2H_5ONO_2 + C_2H_5ONa \longrightarrow C_6H_5\underset{\underset{CN}{|}}{C}{=}NOONa + 2C_2H_5OH \quad (78)$$

$$C_6H_5\underset{\underset{CN}{|}}{C}{=}NOONa \xrightarrow{NaOH} C_6H_5\underset{\underset{COONa}{|}}{C}{=}NOONa \xrightarrow{H^+} C_6H_5\underset{\underset{COOH}{|}}{C}{=}NOOH \xrightarrow{-CO} C_6H_5CH{=}NOOH \longrightarrow C_6H_5CH_2NO_2 \quad (78 أ)$$

وقد تم اقتراح استخدام نترات سيانو هيدرين الأسيتون من أجل تفاعلات من هذا النمط :

$$(CH_3)_2C(ONO_2)(CN)$$

إن ميزة هذه المركبات على استيرات الكحول البسيطة هي أن الرابطة O-N تضعف بواسطة مجموعة النيتريل ذات الكهربائية السالبة بشكل عالي . بالإضافة إلى أن المركب لا يحتوي على ذرات $\alpha-$ من الهيدروجين وبهذه الطريقة فإن الأكسدة إلى الألداهيد أو الكيتون بواسطة المجموعة NO_2 يمكن تجنبه . وبالنسبة

لـ Emmons و Mc Callum و Freeman فإن هذا الكاشف قد أثبت أنه مفيد ونافع وخاصة في نترجة الأمينات :

(79)

$$R_2NH + (CH_3)_2C(ONO_2)(CN) \longrightarrow R_2NNO_2 + (CH_3)_2CO + HCN$$

يتجاوز المردود 80 % بالنسبة لنترجة الأمينات الثانوية و 60 % بالنسبة للأمينات الأولية . قد تكون كذلك نترات بنتانون الحلقي أو سيانو هيدرين هكسانون الحلقي (I و II) عوامل نترجة :

I: 1-cyano-cyclopentyl nitrate (O_2NO, CN on cyclopentane ring)

II: 1-cyano-cyclohexyl nitrate (O_2NO, CN on cyclohexane ring)

I II

13. ب . نترات الأسيل (خليط بلا ماءات)

تعتبر نترات الأسيل عوامل نترجة قوية ، والصيغة الأبسط فيها هي نترات الأستيل CH_3COONO_2 (بدرجة غليان 22°م عند الدرجة 70ملم زئبقي) وتتشكل بواسطة تفاعل بلا ماء حمض الخل مع N_2O_5 . وهي موجودة بشكل مماثل في خلطات النترجة المؤلفة من حمض النيتريك و بلا ماء حمض الخل Pictetand Khotinsky . والهيدروكربونات العطرية تتم نترجتها إلى مشتقات أحادي النترو بمردود قريب من المردود النظري . وقد تم نترجة التولوين إلى مزيج مؤلف من 88 % من نترو تولوين -o و 12 % من نتروتولوين p وكذلك الفينول إلى مزيج مؤلف من 51 % من نتروفينول -o و 48 % من نتروفينول -p ولا

تتم نترجة مركبات أحادي النترو إلى مشتقات ثاني النترو بواسطة نترات الأستيل . نترات البنزويل $C_6H_5COONO_2$ المحضر بواسطة تفاعل نترات الفضة مع كلور البنزويل ، يمكن أن تكون في حالات محددة عامل نترجة مفيد ونافع . فمثلاً تتم نترجة ثيومين بهذا المركب بمردود نظري ، بينما إذا ما استُخدمت طرق تقليدية فإنه سوف يستحصل فقط على مردود منخفض ويتم هذا بصعوبة كبيرة .

13 . ج . نترات بعض الأسس العضوية :

نجح كل من Brandt و Battegay في نترجة أنثراسين إلى 9- نترو أنثراسين بمردود 70% وذلك بتسخين الأنثراسين مع نترات البيريدين وزيادة من البيريدين إلى الدرجة 125°م . وقد تم نترجة النفتالين إلى نترو نفتالين α (بمردود 40 %) عند الدرجة 130°م بوجود كلور الزنك .

وحضر Okon نترات بكريل البيريدينوم (I) بواسطة التأثير على كلور بكريل البيريدنيوم بحمض النيتريك أو النترات المعدنية :

$$\left[C_5H_5N \rightarrow C_6H_2(NO_2)_3 \right]^{\oplus} NO_3^{\ominus}$$

(I) بدرجة انصهار (103 – 105°م)

وقد وجد كل من Okon و Hermanowicz أن نترات (I) يمكن أن يستفاد منه كعامل نترجة .

وهكذا فقد قام العلماء بتحضير نترونفتالين α من النفتالين بمردود 80 % وذلك بتسخين (I) مع النفتالين . وبطريقة مشابهة تم نترجة التولوين عند الدرجة 80°م إلى 2,4 ثاني نترو تولوين (بمردود 65 %) وبتسخين الكلوروفورم بـ (I) عند الدرجة 40 – 50°م ينتج كلوروبكرين بمردود 30 %

13 . ج . مركبات نترو الأليفاتية :

يمكن أن يستفاد من مركبات النترو (مركبات النترو -C ونتروأمينات ومركبات النترو -N) كعوامل نترجة .

رباعي نترو الميثان وهكسا نترو إيثان :

بوجود القلويات ، يظهر رباعي نترو ميثان ميزات نترجة . ويمكن إيضاح هذا من حقيقة أن القلويات تقوم بتفكيكها بواسطة الانفصال عن مجموعة النترو وإعطاء دفع للنترو فورم (وبدقة أكبر لملحه) وذلك حسب التفاعل Hantzsch and Rinckenberger :

$$C(NO_2)_4 + 2KOH \longrightarrow KNg + KC(NO_2)_3 + H_2O \quad (80\text{ أ})$$

وبغض النظر عن هذا تحدث تفاعلات جانبية معقدة أخرى ، وتشتمل على عمليات أكسدة وإرجاع وتفكك كامل للمادة مع تشكل للنتريت و CO_2 E.Schmidt .

$$C(NO_2)_4 + 6KOH \longrightarrow 4KNO_2 + K_2CO_3 + 3H_2O \quad (80\text{ ب})$$

يمكن إيضاح التفاعل الأساسي بواسطة الموازنة التالية :

$$C(NO_2)_4 + KOH \longrightarrow KC(NO_2)_3 + HNO_3 \quad (80\text{ ج})$$

تتم النترجة برباعي نترو ميثان على الأغلب بوجود البيريدين الذي يشكل مع نتروفورم منتج إضافة بلوري . يمكن استخدام هكسا نترو إيثان كعامل نترجة بطريقة مماثلة .

نترو غواندين :

لاحظ Davis و Abram أن المركبات العطرية التي من السهل نترجتها مثل الفينول ، أسيتانيليد ... إلخ يمكن نترجتها بواسطة محلول محضّر حديثاً من نترو غواندين في حمض الكبريت .

وليس هناك من دليل على أن المحلول من نترو غواندين في حمض الكبريت يحتوي على حمض النيتريك الحر على الرغم من أن المحلول يحوّل ثاني فينيل أمين إلى الأزرق ويتفاعل مع الزئبق ، ويتصرف مثل حمض النيتريك ، ويمكن التقدير والتخمين أن حمض النيتريك يمكن أن يتشكل فقط في حالة وجود المركبات السهلة النترجة . وحسب وجهة النظر هذه ، فإن نترو غواندين يتفكك بوجود حمض الكبريت ليعطي نترو أمين (المعادلة 81) والتي يتحلمه بوجود مواد قابلة للتحول إلى مركبات النترو لتشكل الأمونيا وحمض النيتريك .

$$NH_2-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-NHNO_2 \longrightarrow NH_2NO_2 + NH_2CN \qquad (81)$$

$$NH_2NO_2 + H_2O \longrightarrow NH_3 + HNO_3 \qquad (82)$$

إن وجود سيان أميد NH_2CN ، في المحلول بعد النترجة ، وذلك كما أكد Davis و Abrams قد يستفاد منه كدليل وبرهان يثبت وجهة النظر المذكورة أعلاه . ولعل النظرية والفرضية الأكثر إقناعاً هي أن نترو غواندين تحت تأثير حمض الكبريت تفكك لرابطة ذرات النتروجين وتتجزأ مجموعة النترو على شكل أيون النترونيوم :

$$NH_2-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-NH-NO_2 \longrightarrow NH_2-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-NH^- + NO_2^+ \qquad (83)$$

إن لنتروأمينات الأولية ميزات مشابهة ومماثلة وتعمل كعوامل نترجة ، إلا أنه لم تظهر دراسات منهجية حول الموضوع فيما بعد .

14 . النترجة تحت تأثير أشعة غاما

وجد مؤخراً Minc وأتباعه أن نترجة البنزين تحدث عندما يتعرض البنزين في محلول مائي من نترات الكالسيوم لإشعاع أشعة غاما . وقد بلغ المردود من نترو البنزين 45 % وتتشكل كمية معينة من حمض البكريك ، ويقترح Minc تشكل أيون نترونيوم ، من خلال المنهج التالي للتفاعلات الآتية :

(أ) $NO_3^- + H \longrightarrow NO_2^- + OH \longrightarrow NO_2 + OH^-$

(ب) $NO_2 + OH \longrightarrow NO_2^+ + OH^-$

وسوف تستمر النترجة (c) وذلك حسب الآلية الجذرية (الأساسية) أو كـ (d) بافتراض الآلية الأيونية :

(c) $\cdot C_6H_5 + NO_2 \longrightarrow C_6H_5NO_2$

(d) $C_6H_5 + NO_2^+ \longrightarrow C_6H_5NO_2 + H^+$

والجذر C_6H_5 سوف يتشكل من خلال التفاعل بين البنزين وجذور OH و H_2O .

وقد وجد Falecki ، Minc ، Slebodzinski و T.Urbanski أن هيدروكربونات البارافين المنحلة في رباعي أكسيد ثاني النتروجين تتم نترجتها عند الدرجة 28°م وذلك عندما تتعرض للإشعاع بأشعة غاما . ويبلغ المردود من هكسان -n 15% من المنتجات غير الغازية لعملية النترجة والأكسدة . والصفة المميزة للتفاعل التي تميزه عن النترجة عند درجة حرارة عالية مذكورة أعلاه (ص94) هي أنه لا يحدث أي انحلال حراري للهيدروكربون ولذلك لا تنفصل بارافينات ذات السلسلة الطويلة بسهولة إلى أجزاء أقصر كما هو الحال عليه عند درجات الحرارة العالية .

وجد العلماء أن هكسان -n يتفاعل مع رباعي أكسيد ثاني النتروجين عند الدرجة 28°م بدون إشعاع . بينما يكون المردود من المنتجات غير الغازية دون (

8 % Ca) والمركبات الحاوية على النتروجين هي بشكل أساسي إستيرات النتروز . وهذا سوف يؤدي إلى اقتراح أن N_2O_4 قد يشكل الأيونات $NO_2^{\oplus}$ أو جذور NO_2 . تحت تأثير الإشعاع وبدون الإشعاع ، تتواجد كمية ملحوظة من أيونات النتريت ONO^- وهي مسؤولة عن تشكل استيرات النتروز .

15 . الطرق غير المباشرة لتقديم مجموعة النترو :

لقد ذكرنا سابقاً (P.5) أن الطرق غير المباشرة لتقديم مجموعة النترو وتستخدم وتطبق في عدة حالات .

آ . استبدال مجموعة السلفونيك :

إن سلفنة المركبات والتي يتبعها استبدال مجموعة السلفو بمجموعة النترو هي طريقة ذات أهمية عملية كبيرة وتطبق بشكل واسع من أجل نترجة الفينولات ، يحدث التفاعل حسب التالي :

$$C_6H_5OH \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_3(OH)(SO_3H)(SO_3H) \xrightarrow{HNO_3} C_6H_3(OH)(NO_2)(NO_2) \quad (84)$$

وبسبب هذه الطريقة من التفاعل فإنه يمكن تجنب أكسدة الفينولات وتشكل المنتجات الجانبية ويمكن مناقشة هذا بتفصيل أكبر في الفصل الذي يتحدث عن نترجة الفينولات .

استبدال الهالوجين :

إن استبدال الهالوجين بمجموعة النترو من الطرق المخبرية الخاصة وذات أهمية كبيرة في العمل المخبري لتحضير مركبات النترو الأليفاتية ، يستخدم التفاعل V.Meyer المؤلف من تفاعل يوديد الألكيل أو بروميدات مع نتريت الفضة . وكما هو معروف ، فإن التفاعل يمكن أن يستمر باتجاهين مما يؤدي

إلى تشكل كمية محددة من استير النتروز الأقل استقراراً . بالإضافة إلى مركب النترو. وقد يستخدم بدلاً من نتريت الفضة ، نتريت الزئبق Kornblum Ray وأتباعه طوروا مؤخراً الطريقة المستخدمة من أجل تحضير نترو بارافين بسلسلة أليفاتية طويلة (فوق C 8) ، حيث يتفاعل كلوريد الألكيل مع نتريت الصوديوم في المذيب (ثاني ميثيل فورم أميد) لعدة ساعات وفي درجات حرارة منخفضة ، من أجل الحصول على محلول متجانس .

$$RCH_2CL + NaNO_2 \longrightarrow RCH_2NO_2 + NaCL \qquad (85)$$

إن إضافة اليوريا إلى المواد المتفاعلة يمنع حدوث تفاعلات جانبية مثل تشكل استيرات النتروز ويبلغ المردود حوالي 60 % .

وفي المركبات العطرية ، من الممكن حدوث مثل هذا التفاعل فقط في حالة بولي برومو أو مشتقات بولي آيدو Polyiodo للفينول .

وقد يستخدم نتريت الصوديوم وحمض الخل من أجل استبدال واحدة من ذرات Br أو (I) بمجموعة النترو Zincke و Raifod .

OH, CL, CL, Br $\xrightarrow[CH_3COOH]{NaNO_2}$ OH, CL, CL, NO_2 ; OH, CL, Br, CL (86)

$\xrightarrow[CH_3COOH]{NaNO_2}$ OH, CL, NO_2, CL

ليس فقط أملاح حموض النتروز هي التي يمكن لها أن تستبدل الهالوجين بمجموعة النترو ، بل هناك كذلك حمض النتروز نفسه ، وقد اكتشف هذا

Wuster و Scheibe وذلك عندما يتفاعل نتريت الصوديوم مع برومو ثاني ميثيل أنيللين في حمض هيدروكلوريك :

$N(CH_3)_2$ ، Br → (HONO) → $N(CH_3)_2$ ، NO_2 (87)

بالإضافة إلى ذلك ، تتشكل كمية معينة من برومو نتروزو ثاني ميثيل الأنيلين . وهناك حالة هامة لتقديم مجموعة النترو التي تترافق بحلمهة وقد قدمها Leandri .

CL ، O_2N ، CL ، NO_2 → ($NaNO_2$) → OH ، O_2N ، NO_2 ، NO_2 + OH ، O_2N ، CL ، NO_2 (88)

عندما يتم نترجة الفينولات المهلجنة أو الإيثرات بحمض النيتريك فإنه يمكن استبدال الهالوجين o و p إلى مجموعة هيدروكسيل أو مجموعة ألكوكسيل . وسهولة الاستبدال تبدو كالتالي : $cl < Br < I$.

وهناك مثال مطابق وقديم أعطاه P.W.Robertsono :

OH ، Br ، Br ، $NHCOOH_3$ → (HNO_2) → OH ، O_2N ، NO_2 ، $NHCOCH_3$ (89)

وقد أعطى Hodgson و Smith مثالاً يوضح إنتقالية ذرات الهالوجين المتنوعة :

(90)

OH, Br, Br, CL, Br — HNO_2 → OH, NO_2, CL, Br

وأحياناً الهالوجين الحر الذي يتحرر في هذا الاستبدال يدخل نفسه إلى الحلقة العطرية وبهذا يعطي دفعاً لعملية استبدال واضحة وبارزة . وهكذا فقد وجد كل من P.W.Robertson و P.W.Robertson و Briscoe انـــه عنـــد نترجـــة برومويثمول 6 في حمض الخل المخفف يعطي 2- برومو-6 نترو ثيمول .

(91)

OH, $(CH_3)_2CH$, CH_3, Br — HNO_3 / CH_3COOH → OH, $(CH_3)_2CH$, Br, CH_3, NO_2

وقد يستحصل على مركبات نترو الأليفاتية من خلال تفاعل Kolbe المعروف جيداً وذلك بواسطة التأثير بنترات الصوديوم على الحموض الدسمة الهالوجين - α . وخلال عملية الاستبدال تنشق وتنفصل مجموعة الكربوكسيل .

ج . تفاعلات نترجة أخرى بواسطة الإستبدال:

تستبدل أحياناً مجموعة الألكيل بمجموعة نترو . وهذا يحدث بشكل خاص عند نترجة الأمينات إلى نترو أمينات . وكمثال تقليدي ، يمكن أن نذكر تشكل ثلاثي نتروفينيل ميثيل نترأمين (تيتريل tetryl) من ثاني ميثيل أنيلين .

$N(CH_3)_2$ → NO_2, N, NO_2, CH_3, NO_2, NO_2

(92)

تيتريل

بعض مجموعات الألكيل المتفرعة وخاصة مجموعة إيزو بروبيل يمكن إحلالها بسهولة بواسطة مجموعة النترو حتى عندما تقترب من الحلقة العطرية . ومثلاً ، تحت شروط نترجة معينة ، يمكن لإيثرات ثيمول أن تعطي مردوداً من ثلاثي نترو -m- إيثرات Cresol وبشكل مماثل ، تؤدي نترجة السيمين -p إلى ثاني نترو تولوين .

$$CH_3C_6H_4CH(CH_3)_2 \longrightarrow CH_3C_6H_3(NO_2)_2 \quad (93)$$

لا يستعمل أحياناً تفاعل النترجة الذي يتألف من احلال مجموعة الهيدروكسيل بواسطة مجموعة النترو .

وعادة ما يطبق على الكحولات الرباعية ن فمثلاً كحول البوتيل الرباعي (ثلاثي ميثيل كاربينول) يتفاعل مع حمض النيتريك ليعطي رباعي نتروبوتان بمردود 10% وذلك فيما يتعلق (بالنظر) لوزن الكحول .

(94)

$$(CH_3)_3COH \xrightarrow{HNO_3} (CH_3)_3CNO_2$$

في السلسلة الأليفايتة ، يمكن أن تعطي عملية استبدال مجموعة الكربوكسيل بمجموعة نترو مردوداً صغيراً وضئيلاً . ويستحصل على ثاني نترو بروبان gem على سبيل المثال من حمض إيزو بوتريك .

$$(CH_3)_2CHCOOH \xrightarrow{HNO_3} (CH_3)_2C(NO_2)_2 \quad (95)$$

وفي السلسلة العطرية مثل هذا التفاعل غالباً ما يلاحظ : فمثلاً حمض ثاني ميثيل أمينو بنزويك -p يمكن نترجته إلى 2،4 ثاني نترو ثاني ميثيل الأنيلين .

COOH, $N(CH_3)_2$ → NO_2, NO_2, $N(CH_3)_2$ (96)

يمكن استبدال مجموعة الألداهيد بمجموعة النترو وذلك كما أوضح Salway و Harding .

CH_2(O)(O), CHO, OCH_3 —HNO_3→ CH_2(O)(O), NO_2, OCH_3 (97)

كذلك يمكن استبدال مجموعة الكيتون بواسطة مجموعة النترو مع مجموعة الألكليل (Barbier) .

CH_3CO, OCH_3, C_4H_9 (إيزو), CH_3 → NO_2, CH_3CO, OCH_3, C_4H_9 (إيزو), CH_3

\+ NO_2, CH_3CO, OCH_3, NO_2, CH_3 + NO_2, NO_2, OCH_3, C_6H_9, CH_3

(إيزو)

وهناك نموذج جديد لعملية استبدال وإحلال مجموعة كلورو الزئبق يقدمه Ogata و Tsuchida وقد ذكرت مسبقاً .

أن استبدال مجموعة أمينو الأولية بواسطة النترو عادة ما يحدث بواسطة الديأزة وتفاعل Sandmeyer (تفاعل Körner و Contardi) .

في حالات معينة ، عندما يتم غلي نترات ملح ديأزونيوم في محلول مائي ، فإنها تتحول إلى نترو فينولات ومثلاً : عندما يتم ديأزة توليدين -p في محلول حمض النيتريك فإنه يشكل نترو -Cresol-p- بعد غلي المحلول Nölting و E.Wild .

$$CH_3-C_6H_4-NH_2 \longrightarrow CH_3-C_6H_4-N_2.HNO_3 \longrightarrow CH_3-C_6H_3(OH)(NO_2) \quad (99)$$

يمكن استبدال مجموعة الآزو بواسطة مجموعة النترو عند النترجة (P.W.Robertson) .

$$HO-C_6H_4-N{=}N-C_6H_4-OH \xrightarrow{HNO_3} O_2N-C_6H_3(NO_2)-OH \quad (100)$$

د . إدخال مجموعة النترو بواسطة الأكسدة

بالإضافة إلى نترجة الفينولات بواسطة إحلال مجموعة السلفو ، فإن طريقة النترتة للفينولات والتي تُتبع بأكسدة النيتروزو إلى مجموعة النيترو لها استعمالات وتطبيقات عملية :

$$C_6H_5OH \xrightarrow{HONO} C_6H_4\begin{matrix} NO \\ OH \end{matrix} \xrightarrow{H_2O_2} C_6H_4\begin{matrix} NO_2 \\ OH \end{matrix} \qquad (101)$$

تستخدم هذه الطريقة من أجل الفينولات المنترجة بسهولة مثل (resorcinol) وذلك عندما تقدم كمية ضئيلة من مجموعات النيترو أقل مما هي عليه في النترجة المباشرة (Kostarecki و Feinstein) .

كما أن أكسدة مركبات ديأزو قد تؤدي إلى تشكل نتروأمينات مثل : فينيل نتروأمين :

$$C_6H_5N{=}NOK \xrightarrow{K_3Fe(CN)_6} C_6H_5NK.NO_2 \xrightarrow{HCL} C_6H_5NK.NO_2$$

فينيل نترو أمين

وهذا واحد من التفاعلات التي استخدمت لإثبات أن نتروامينات هي مركبات مع مجموعة النترو والتي تتصل وترتبط بمجموعة النتروجين .

كذلك قد يتم إنتاج وتقديم مجموعة النترو بواسطة أكسدة الاوكسيمات ، ولهذا السبب فإنه تستخدم أملاح حمض هيبو بروموز hypo bromous acid . وتطبق هذه الطريقة أحياناً من أجل تحضير مركبات نترو الأليفاتية . ويستمر التفاعل حسب الطريقة التالية [Cherkasova Froster و Melinkov و Iffland] .

$$>C{=}NOH \xrightarrow{KOH+Br_2} >C\begin{matrix} Br \\ NO_2 \end{matrix} \xrightarrow[C_2H_5OH]{KOH+H_2O} >C\begin{matrix} H \\ NO_2 \end{matrix}$$

طور كل من Iffland و Criner الطريقة وقد حصلوا على نتروهكسانون الحلقي من هكسانون الحلقي بمردود حوالي 50 % وذلك باستعمال برومو سكسينميد N تعامل نترجة وبرومة (أي معالجة بالبروم) .

إدخال مجموعة النيترو بواسطة أكسدة مجموعة أمينو الأولية :

إن طريقة أكسدة مجموعة أمينو الأولية إلى مجموعة نيترو تستخدم أحياناً في المجال التجاري . ومركب النتروزو يعتبر منتجاً وسيطياً (متوسطاً) للتفاعل ويمكن عادة عزلها :

$$—NH_2 \longrightarrow —NO \longrightarrow —NO_2$$

تتم الأكسدة بواسطة ما نسميه حمض Caro (H_2SO_5) والذي يحضر بواسطة تفاعل حمض الكبريت مع استيرات حمض Per sulphuric أو بواسطة تفاعل بيروكسيد الهيدروجين المركز مع حمض الكبريت .

وبهذه الطريقة فإن نتروزو البنزين يستحصل عليه من الأنيلين وذلك كما أوضح Bamberger و Tschirner وقد يُؤكسد نتروزو البنزين فيما بعد إلى نترو البنزين .

حصل Page و Heasman على 3،6 أو (2،5) ثاني نترو تولوين بواسطة تفاعل حمض كارو (Caro) مع نترو -o تولويدين .

وقد استخدم Brady و Williams نفس الطريقة من أجل تحضير 2،3،4 و 2،4،5 ثلاثي نترو تولوين من 3،4 أو 4،5 ثاني نترو -o- تولويدين .

طبق Hollman كذلك هذه الطريقة من أجل المرحلة الأخيرة من تحضير رباعي نترو تولوين . وبهذه الطريقة يحضر مشتقات النترو لأنثرا كوينون صناعياً من المشتقات المطابقة لأمينو أنثرا كوينون (Kopetschni ، Mosby و Berry) وهذه الطريقة ذات ميزات حسنة وذلك لأنه يستحصل على عناصر نقية وخالصة بدلاً من خلطات من الأيسومرات والتي سوف تتشكل إذا ما تم نترجة أنثرا كوينون .

وتعتبر مركبات أمينو البيريدين ملائمة تماماً كمادة بداية أولية لعملية تحضير نترو البيريدين بواسطة أكسدة مجموعة أمينو ، وقد حصل Kirpal و Böhm على 2 نترو و 4نترو البيريدين بواسطة هذه الطريقة .

ومن بين عوامل الأكسدة الأخرى والتي يمكن استخدامها من أجل تحويل مجموعة أمينو إلى مجموعة نتروزو ومجموعة نترو يجب أن نذكر المركبات التالية :

حمض فوق الخل Peractic (DcAns و Kneip Greenspan و Berry) ، محلول مائي من بيروكسيد الصوديوم (Trost ، O.Fischer), ومحلول حمضي لبيرسلفيت الأمونيوم مع إضافة نترات الفضة كوسيط (Witt و Kopetschni) .

وقد اقترح Emmons مؤخراً أكسدة الأنيلين إلى نترو البنزين بواسطة حمض ثلاثي فلورو فوق الخل ($CF_3.COOOH$) وقد حصل على نواتج ومردود عالي فمثلاً : 2،4،6 ثلاثي برومو وثلاثي كلورو الأنيلين يعطي تقريباً مردود نظري من 2،4،6 ثلاثي برومو ثلاثي كلورور -1 نترو البنزين (100 % و 98 % نسبياً) .

إن طريقة تحويل الأمينو إلى مجموعة نترو قد وجدت تطبيقات لها في عملية نترجة الأمينات الأليفاتية وذلك لأنه يمكن الحصول على مردود ذو أهمية من مركبات نتروزو والينترو مع كميات ملحوظة ولا بأس بها من منتجات الأكسدة . فمثلاً يتفاعل أيثيل الأمين مع حمض Caro ليعطي حسب رأي Bamberger النواتج التالية :

حمض الخل كمنتج رئيسي وتترافق معه كميات صغيرة من نترو إيثان ، حمض أسيتو هيدروكساميك ، أسيتوكسيم وأسيتو نتريل . وإذا ما ارتبطت مجموعة أمينو بكربون الألكيل الرباعي ، فإنه يمكن الحصول على نواتج ومردود عالي من مركبات النتروزو .

وهكذا يعطي أمين البوتيل الرباعي ، الأوكسيم وبمردود جيد وبعدها يستحصل على بوتان ثلاثي النتروزو لـ Bamberger و Tschirner) .

TABLE 14

Substrate	Product
Aniline	89% of nitrobenzene
o-Nitroaniline	92% of *o*-dinitrobenzene
p-Nitroaniline	94% of *p*-dinitrobenzene
p-Phenylenediamine	86% of *p*-dinitrobenzene
p-Toluidine	78% of *p*-nitrotoluene
2,4-Dinitroaniline	87% of 1,2,4-trinitrobenzene

الفصل الرابع

النترجة بمزائج النترجة

1 . مزائج النترجة

أ . تركيب مزائج النترجة

يجب اختيار تركيب خليط النترجة بحذر وحرص شديدين مع الأخذ بعين الاعتبار المركب المنترج وعدد مجموعات النترو المطلوب إدخالها ، ومن الواضح أن كلما كانت مجموعات النترو المطلوب إندخالها كثيرة ، كلما كان تركيز الحمض عالياً .

تتم نترجة المركبات العطرية بكمية ضئيلة من حمض النيتريك ، وهذه الكمية تكون صغيرة عندما يتم تحضير المركبات المنترجة المنخفضة (0.2 – 5 % من HNO_3 في زيادة من الوزن المحسوب) وكبيرة عندما يتطلب الأمر الحصول على مركبات عالية (3 – 100% أو أكثر في زيادة من الوزن المحسوب لـ HNO_3) . إن نسبة ومعدل كميات المكونات لحمض النترجة ، HNO_3 ، H_2SO_4 و H_2O هي بذات أهمية كبيرة . والحقيقة هي أن الماء يتشكل خلال عملية النترجة ، وهكذا فيجب الأخذ بعين الاعتبار تخفيف مزيج النترجة . وهكذا بما أن حمض الكبريت هو المكوّن الأساسي من بين مكونات المزيج والذي يربط الماء فإن كمية H_2SO_4 يجب أن يتم اختيارها بنسبة يمكن من خلالها أخذ كل الماء المتشكل خلال عملية النترجة وإلا فإن النترجة قد تكون غير كاملة . إن معدل ونسبة التركيز أو ما يمكن تسميته بقوة الحمض المهدورة أو قيمة إزالة التميؤ لحمض الكبريت (D.V.S) هامة جداً :

$$D.V.S = \frac{[H_2SO_4]}{[H_2O]i + [H_2O]f}$$

حيث $[H_2O]_i$ هو التركيز الأولي للماء في مزيج النترجة قبل النترجة و $[H_2O]_f$ هو تركيز الماء المتشكل خلال النترجة ، فمثلاً : إذا تم نترجة البنزين حسب الموازنة :

$$C_6H_6 + HNO_3 \longrightarrow C_6H_5NO_2 + H_2O$$

	C_6H_6	HNO_3	$C_6H_5NO_2$	H_2O
وزن المول	78	63	123	18

مع المزيج

HNO_3	% 32
H_2SO_4	% 60
H_2O	% 8

بعدها لكل 100كغ من الحموض المخلوطة أي من أجل 32 كغ من HNO_3 ، يتشكل X كغ من الماء :

$$x = \frac{32 \times 18}{63} = 9.14 = [H_2O]_f$$

وبالتالي :

$$D.V.S = \frac{60}{9.14 + 8} = 3.50$$

وهذه هي القيمة النظرية لـ D.V.S . وفي التطبيق العملي ، يجب أن يسمح لوجود زيادة من HNO_3 من أجل استخدامها . والحسابات المذكورة أعلاه قد تتم بإشارة نظرية إما لهيدروكربون أو حمض النيتريك . وعندما يستخدم 95 % من هيدروكربون النظري فإن عامل الهيدروكربون يحسب كالتالي :

$$\text{عامل الهيدروكربون} = \frac{C_6H_6}{HNO_3} = \frac{78}{63} = 1.24$$

ماء النترجة لكل 100 كغ من هيدروكربون هو : $\frac{100 \times 18}{78} = 23.08$

و HNO_3 المستخدم في الحمض المخلوط هو :

1.18 × 32 = 37.76 كغ من HNO_3 لكل 100 كغ من الحمض الممزوج .

وبالتالي فإن ماء النترجة لكل 100كغ من الحمض المخلوط =

$$\frac{2308 \times 37.76}{100} = 8.71$$

$$D.V.S = \frac{60}{8.71 + 8} = 3.59$$

ويمكن أن يستخدم بدلاً من 95 % من الهيدروكربون ، 105 % من حمض النيتريك .

$$0.808 = \frac{63}{78} = \frac{HNO_3}{C_6H_6}$$

عامل حمض النيتريك = 0.808 × 105% = 0.848

ويستخدم HNO_3 في الحمض الممزوج حسب ما يلي :

$\frac{32}{0.848}$ = 37.74 كغ من HNO_3 لكل 100 كغ من الحمض الممزوج .

وهذا يعطي نفس الرقم تقريباً من أجل ماء النترجة لكل 100 كغ من الحمض الممزوج .

إن D.V.S يجب أن يكون عالياً ومرتفعاً قدر الإمكان فمثلاً إذا تم نترجة البنزين بإثنين من خلطات الحمض A و B فإن كلاهما يحتويان على نفس الكمية من الماء ولكن لها قيم D.V.S مختلفة ومتباينة والنترجة بالمزيج A والذي قيمة D.V.S فيه = 2.96 تكون غير كاملة ، بينما بالمزيج B ، حيث قيمة D.V.S = 3.5 تؤدي إلى نترجة كاملة . وتركيب الخلطات يكون حسب التالي :

A	HNO_3 38.0 %	H_2SO_4 54.0 %	H_2O 8.0 %
B	HNO_3 32.0 %	H_2SO_4 60.0 %	H_2O 8.0 %

ويجب اختيار حمض النترجة ووزنه بحذر وحرص شديدين وذلك من أجل الحصول على الحمض الواهن بتركيب مماثل ، إن أمكن ذلك ، لقابلية الانحلال الدنيا لمنتج النترجة فيه .

في الاتحاد السوفيتي يسمى D.V.S أحياناً بعامل نزع الماء بالإضافة إلى أنه تستخدم هناك طريقة مختلفة قليلاً من أجل حساب تركيب النيتريك لخلطات حمض الكبريت . وهذا هو Φ أو "f.n..a" عامل فعالية (نشاط) النترجة الذي اقترحه

Kholevo. وبالنسبة لـ Gorst إنه تركيز حمض الكبريت في المزيج وذلك عندما يتحول حمض النيتريك إلى الكمية المكافئة من الماء . ونورد هنا طريقة حساب Φ التي ذكرها نفس العالم :

ولتكن الرموز S,N,S َ تشير إلى ما يلي :

S – % تركيز H_2SO_4 في المزيج .

N – % = تركيز HNO_3 في المزيج المستخدم من أجل النترجة .

Sَ – % تركيز H_2SO_4 في الحمض الواهن حيث يستخدم كل حمض النيتريك N ومن مول واحد من HNO_3 يتشكل 1 مول من H_2O .

ويعطي 1 كغ من HNO_3 $\frac{18}{63}$ = 0.286 كغ من H_2O .

ويختزل وزن مزيج النترجة بواسطة 1 – 0.286 = 0.714كغ لكل كغ من HNO_3 . واختزال وزن 100كغ هو N 0.714 . ولذلك فإن تركيز H_2SO_4 في الحمض المهدور S َ سوف يكون :

$$\frac{S100}{N0.1714-100} = S'$$

أو

$$\frac{S140}{N-140} = S'$$

والشرح الخاص بـ Φ هو : $\frac{S140}{N-140}$

أو

$$\frac{S}{\frac{N}{14}-1} = \Phi$$

ومما لا ينصح به استخدام قيمة عالية لعامل نشاط وفعالية النترجة Φ وذلك لأسباب اقتصادية .

وكذلك يجب ألا يطبق Φ المنخفض لأن هذا يؤدي إلى استفادة ناقصة لحمض النيتريك في مزيج النترجة . ويعطي Orlova عدداً من الأمثلة عن قيم Φ وعن كمية HNO_3 المستخدمة خلال عملية النترجة (الجدول 15) حيث

تُعطي Φ (وهي كمية حمض الكبريت الموجودة في الحمض الواهن) ومن السهل حساب كمية حمض الكبريت الواجب استخدامها .

وإذ كانت G_N هي كمية حمض النيتريك (مقدرة بالكغ) ذات التركيز N (HNO_3 %) و Gs هي كمية حمض الكبريت (مقدرة بالكغ ذات التركيز s (H_2SO_4 %) فإن كمية الحمض الواهن يمكن التعبير عنها بـ :

$$\frac{N0.714-100}{100} = G_N + G_S$$

TABLE 17

PHYSICAL PROPERTIES OF SULPHURIC ACID

Specific gravity	H_2SO_4 %	Specific heat cal/g
1.84	98.5	0.33
1.82	90.0	0.36
1.77	83.4	0.38
1.71	77.5	0.41
1.61	69.0	0.45
1.53	62.5	0.49
1.45	55.0	0.55

يمكن حساب كمية حمض الكبريت في الحمض الواهن بنسبة مئوية (Φ)

كنسبة ومعدل بين كمية H_2SO_4 المستخدم من أجل نترجة $G_S \frac{S}{100}$ وكمية

الحمض الواهن Φ = $\frac{100 \times S \times G_S}{(N0.714-100)G_N + G_S 100}$ %

وبالتالي فإن : G_N 140 - N

G_S = - . -

140 S - Φ

ب . الاستفادة من الحمض الواهن (المنهك)

الحمض الواهن الناتج عن عملية النترجة غالباً ما يعاد استخدامه في العملية بعد أن يتم تقويته بشكل ملائم حيث يمرر من مرحلة النترجة العالية إلى المرحلة الدنيا فمثلاً : يستخدم الحمض الواهن الناتج عن تصنيع وتحضير ثلاثي نترو تولوين من أجل نترجة أحادي النترو إلى ثاني نترو التولوين ، بينما الحمض الواهن الناتج عن الأخير يستخدم من أجل نترجة التولوين إلى أحادي نترو تولوين .

إن نسبة ومعدل الحمض الواهن المستخدم ثانية أحياناً تسمى بحمض معاد الدوران , وهناك طريقتين من أجل الاستفادة من الحمض الواهن في عملية النترجة :

1 – هناك طريقة أولية والتي تتكون من خلط الحمض الواهن مع حمض النيتريك المركز والأوليوم بنسبة معينة من أجل الحصول على مزيج من تركيب دقيق لازم ومطلوب من أجل تحضير وتصنيع مركب النترو الواجب تحضيره وإنتاجه . إلا أن عيوب هذه الطريقة هي أن المركب المنترج يمزج مع الحمض المركز . لذلك فإن النترجة قد تستمر أحياناً بشكل شديد وعنيف ، وبأخذ هذا الأمر بعين الاعتبار ، يجب ضبط التفاعل بشكل جيد وحذر مع تجنب أي ارتفاع في درجة الحرارة وخاصة في الفترة البدائية من عملية النترجة ، وسبب الارتفاع في درجة الحرارة ليس فقط الحرارة المتولدة عن التفاعل ، بل كذلك بواسطة حرارة التخفيف لحمض النترجة بواسطة الماء المشكل خلال عملية النترجة .

وكلما كان تركيز الحمض كبيراً ، كلما كانت درجة حرارة التخفيف عالية (الجدول 16) . لذلك فإن القفز في درجة الحرارة الذي يسببه تشكل كمية معطاة من الماء يكون عالياً في المرحلة البدائية من النترجة أكثر منها في المراحل التالية بعد أن يحدث التخفيف ، تؤثر كذلك السعة الحرارية على ارتفاع درجة الحرارة خلال عملية النترجة ، وبما أن السعة الحرارية للحمض المركز هي أدنى بكثير من تلك للحمض المخفف (الجدول 17) .

TABLE 16

HEAT OF DILUTION OF NITRATING ACID

Ratio $\frac{H_2SO_4}{HNO_3}$		Ratio $\frac{H_2O}{acid}$		Total heat of dilution by adding 500 moles of H_2O	
mole	weight	mole	weight %	kcal/mole	kcal/kg
100/0	100/0	0.0	0.0	18.26	84.4
		0.5	8.42	14.53	61.5
		1.0	15.5	11.57	45.1
		1.5	21.6	9.47	34.3
		2.0	26.9	8.28	28.0
		3.0	35.5	6.56	19.7
85.3/14.7	90/10	0.016	0.3	15.10	73.6
		0.435	7.78	12.83	57.7
		0.943	15.47	10.19	42.1
		1.56	23.22	8.06	30.2
		3.41	39.8	5.08	14.9
68.5/30.5	78/22	0.015	0.3	13.23	68.5
		0.277	5.4	11.70	57.5
		0.631	11.5	10.15	46.1
		1.282	20.9	7.65	31.5
		2.14	30.6	5.78	20.9
		3.485	41.8	4.10	12.3
54.7/45.3	65.3/34.7	0.014	0.3	11.67	64.3
		0.418	8.4	9.66	48.9
		0.818	15.2	8.34	39.1
		1.47	24.4	6.14	25.7
		2.91	38.9	3.95	15.4
39.2/60.8	50/50	0.013	0.3	10.13	59.9
		0.27	5.97	8.90	49.4
		1.008	19.15	6.16	29.5
		1.93	31.2	4.35	17.6
		3.03	41.6	3.03	10.3
0/100	0/100	0.0	0.0	7.43	53.4
		1.0	22.2	4.16	23.2
		2.0	36.4	2.65	12.1
		3.0	46.2	1.72	6.7

فإن نفس الكمية من الحرارة الموّلدة تسبب ارتفاعاً عالياً في درجة الحرارة في بداية النترجة أكثر مما تفعله في نهاية النترجة .ولهذا فإنه يعتبر عاملاً آخراً من

العوامل التي تسبب عوائق وصعوبات عند القيام بالنترجة بالحمض المركز . والتأثير الملاحظ للحرارة المتراكمة والارتفاع الكبير في درجة يمكن تجنبه باستخدام طريقة عصرية أكثر مثل تلك المذكورة أدناه .

TABLE 17

PHYSICAL PROPERTIES OF SULPHURIC ACID

Specific gravity	H_2SO_4 %	Specific heat cal/g
1.84	98.5	0.33
1.82	90.0	0.36
1.77	83.4	0.38
1.71	77.5	0.41
1.61	69.0	0.45
1.53	62.5	0.49
1.45	55.0	0.55

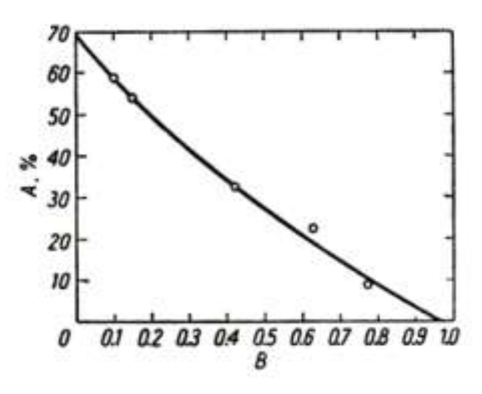
2 – إن المادة الواجب نترجتها تمزج مع الحمض الواهن وبعدها يُقدم (ينتج) حمض النيتريك ببطء شديد ، وبينما يزداد تركيز الحمض بشكل تدريجي ، تستمر عملية النترجة ببطء .

وحالما تمزج المادة المطلوب نترجتها مع الحمض الواهن ، فإنها تستهلك HNO_3 الموجود فيها كذلك فإن إضافة أخرى من حمض النيتريك وحمض الكبريت لا تؤدي إلى ارتفاع ملحوظ في درجة الحرارة كما حدث في الطريقة الأولى . وهناك سببان لحدوث هذا :

آ – الماء المتشكل خلال عملية النترجة ، عندما يبعث في الحمض المخفف للتو ، لا يقدم كمية كبيرة كهذه من الحرارة كما في الطريقة الأولى (حرارة تخفيف حمض الكبريت والنيتريك والخلطات الخاصة بهما معطاة في الجدول 16) بيانات Rhodes و Nelson .

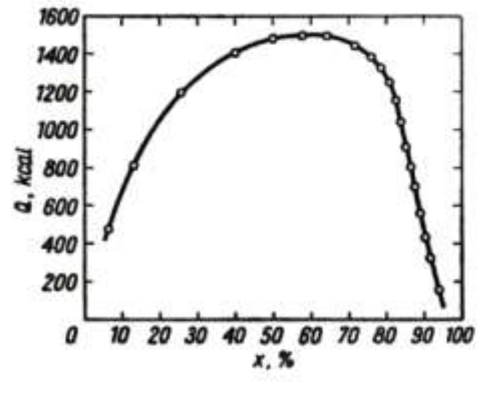
ب – كما ذكرنا مسبقاً فإن السعة الحرارية للحمض المخفف تكون أعلى مما هي عليه في الحمض المركز . ولهذا السبب فإنه خلال الفترة الأولية من التفاعل وعندما يكون الحمض مخففاً كثيراً فإن الارتفاع في درجة الحرارة يكون

أدنى مما هو عليه عند إضافة حموض النيتريك المركزة أو الأوليوم ، ويحدث ارتفاعاً وزيادة في التركيز . وتبين لنا مما ورد أعلاه أن النترجة بواسطة الطريقة الثانية أكثر أماناً وقد تتم في درجات حرارة عالية وبدون أية مخاطر وبسبب درجة الحرارة العالية يمكن للنترجة أن تستمر بسرعة ، وقد تفحص Gelfman البيانات المقبولة عادة لحسابات الحرارة المتولدة خلال خلط ومزج الحموض وخلال عملية تخفيفهم بالماء . وقد وجد أن القيمة المطلقة للحرارة المتولدة في أثناء التفاعل بين حمض النيتريك وحمض الكبريت تكون منخفضة بوجود الماء أكثر مما تكون عليه عندما تكون الحموض في حالة لا مائية . وقد وجد كذلك أنها تنخفض عند تخفيف الحموض بالماء .



الشكل 19

وهذه العلاقة يمكن إبرازها بيانياً (الشكل 19) وفي الرسم البياني (A) هي نسبة الماء في المزيج و B هي معامل التأثير الحراري لمزج وخلط الحمض وهي تتراوح من (1 كقيمة دنيا) بالنسبة للحموض اللامائية و(0) بالنسبة للماء . ويمكن شرح وإيضاح التأثير الحراري لحموض التميؤ الممزوجة بواسطة المنتج Q × B حيث Q حيث القيمة المأخوذة من جدول بياني آخر لـGelfman الشكل 20 .



الشكل 20

في هذا الجدول البياني تحسب حرارة التفاعل المتبادل بين الحموض اللامائية H_2SO_4 و HNO_3 على أساس 100غ من المزيج ويمكن إيضاحها حسب التالي حيث Q هي حرارة المزج (مقدرة بالكالوري) و X هي محتوى H_2SO_4 في المزيج (الوزن بنسبة مئوية) . والحد الأعظمي للحرارة يتطابق مع X = Ca 67 % من H_2SO_4 . يشير Gelfman إلى أن حرارة التفاعل التبادلي بين حمض الكبريت وحمض النيتريك هي حرارة التفاعل بالنسبة لـ :

$$HNO_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons NO_2^+ + HSO_4^- + H_2O \qquad (2)$$

وحرارة التفاعل المتبادل يجب ألا تعرّف وتحدد مع حرارة الخلط . وعند إضافة الماء إلى المزيج ، ينتقل التوازن إلى اليسار . لذلك فإن حرارة التفاعل المتبادل بين حمض الكبريت وحمض النيتريك بوجود الماء تكون أدنى مما هي عليه بين الحموض اللامائية ، وخلال عملية النترجة يحدث انفصال جزئي للحموض . وهذا هو عكس مقلوب عملية الخلط والمزج ، والقيمة المطلقة للتأثير الحراري للانفصال تساوي بالطبع قيمة المزج ، إلا أن قيمتها تكون سلبية . ولهذا السبب فإن التأثيرات الحرارية للنترجة المحسوبة تكون عالية جداً . فمثلاً : تحول الفينول إلى حمض بكريك يترافق مع تولد 917.4 كالوري لكل كغ من لفينول ، بينما التأثير الحرارة ، المحسوب بواسطة الطرق البدائية كان 11.6 كالوري / كغ .

وبالمثل فإن حرارة النترجة - Q لـ 1000 كغ من الجليسرول مع مزيج النترجة الذي يشتمل على 5000 كغ من HNO_3 (50 %) وH_2SO_4 (50%) هي 251.669 كالوري على الرغم من أنها كانت حسب الحسابات والإحصائيات البدائية 347.000 كالوري .

ج . إنثالبية مزائج النترجة

الشكل 21 هو جدول بياني قدمه McKinely و Brown ويظهر المحتوى الحراري النسبي في وحدة الكتلة لحموض النيتريك والكبريت وكذلك لخلطاتهم .

وهناك جدول بياني آخر (الشكل 22) يظهر العلاقة بين الحرارة النوعية لخلطات الحموض وتركيبهم .

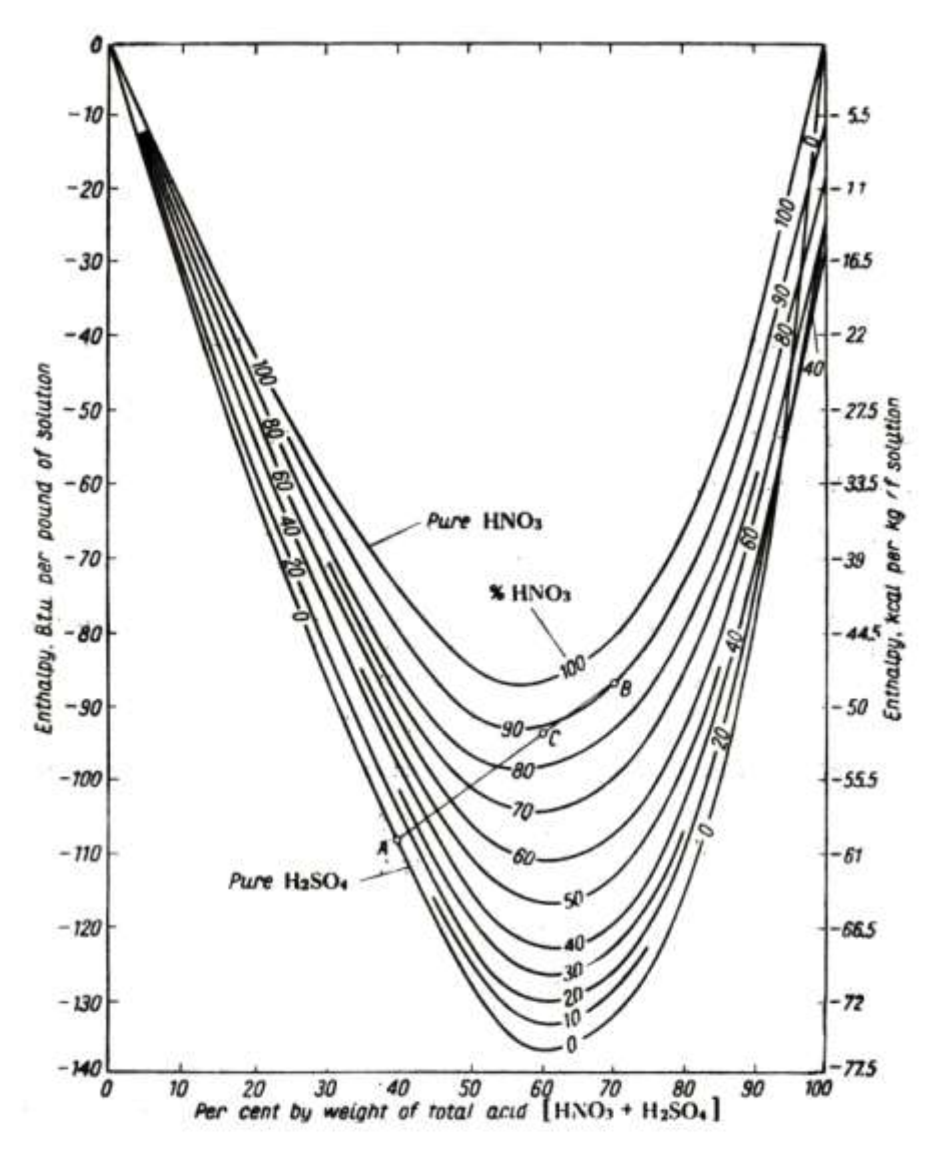
يتبين لنا من الجداول البيانية أنه من الممكن حساب المحتوى الحراري النسبي في وحدة الكتلة لخلطات النترجة وللحرارة المتولدة خلال مزج وخلط الحموض والأمثلة التالية توضح كيف يمكن لنا استخدام الجداول البيانية مثال : لإيجاد المحتوى الحراري النسبي في وحدة الكتلة لمزيج من الحموض :

HNO_3	% 30
H_2SO_4	% 20
H_2O	% 50

عند درجة حرارة 35°م . فإن كامل المحتوى الحمضي يبلغ 50 % ومحتوى HNO_3 في المزيج اللامائي هو : $\frac{30}{50} \times 100 = 60$ % والقيمة -o المتطابقة مع كامل الحمض في المزيج موجودة على المحور × (الشكل 21) ومن ثم يتم التماس والبحث عن نقطة تقاطع الإحداثي مع المنحني ، ونقطة التقاطع هذه تمثل 60 % من محتوى HNO_3 في مزيج من الحموض . ويعطي الإحداثي الرأسي (وهو بعد النقطة عن المحور الأفقي) لهذه النقطة قيمة المحتوى الحراري في وحدة الكتلة عند الدرجة 0°م والمساوي لـ 58.8 كالوري/ كغ ، وفي الجدول البياني

الموضح في الشكل (22) ، يمكن إيجاد الحرارة النوعية للمزيج بطريقة مشابهة ، وتساوي 0.66 كالوري/كغ م° .

$$H_{32} = -58.8 + 6.66\ (32 - \therefore) = -37.7$$ كالوري/كغ



الشكل 21

مثال 2 : مزيج من الحموض بدرجة حرارة 35°م وبتركيب مؤلف من :

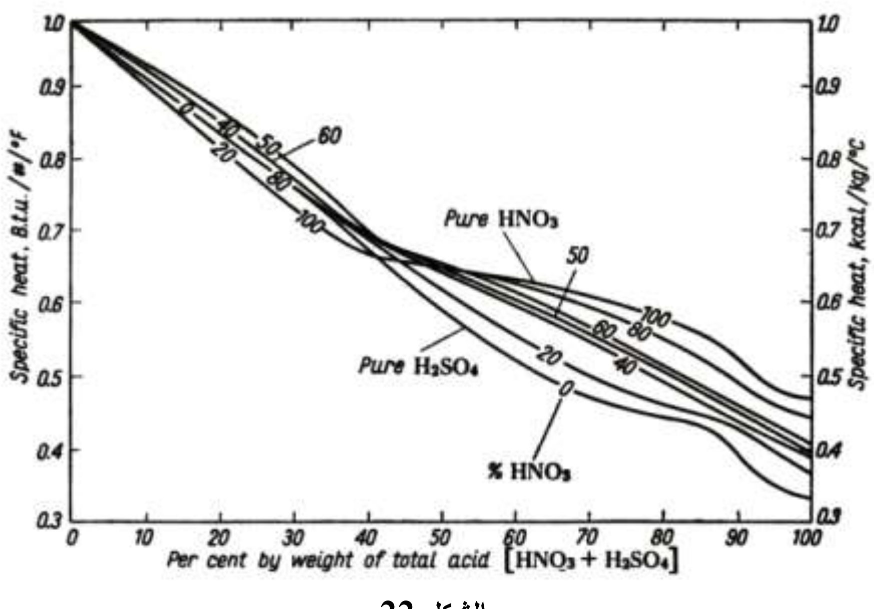
HNO_3	% 21
H_2SO_4	% 62
H_2O	% 17

ويحضر حسب التالي : من أجل الحصول على 100 كغ من المزيج من الضروري خلط ومزج :

30.0 كغ من 70 % من حمض النيتريك .

65.3 كغ من 95 % من حمض الكبريت .

4.7 كغ من الماء .



الشكل 22

ودرجة حرارة كل المركبات يجب أن تكون 24°م . والمحتوى الحراري النسبي في وحدة الكتلة لمزيج من هذه الحموض يحسب بطريقة مشابهة للمثال (1) مع الاخذ بعين الاعتبار أن المحتوى الكلي للحمض ($H_2SO_4 + HNO_3$) هو 83 % وبأن محتوى HNO_3 في المزيج اللامائي يتجاوز 25.3% والمحتوى الحراري النسبي في وحدة الكتلة للخليط تحدد من الجداول الواردة في المثال رقم (1) .

وهكذا من أجل 100 كغ من المزيج يكون المحتوى الحراري في وحدة الكتلة للمكونات عند الدرجة 24°م :

حمض النيتريك −30.5 × 30 = −915.0 كالوري .

حمض الكبريت −15.9 × 65.3 = −1038.3 كالوري .

الماء + 24 × 4.7 = +112.8 كالوري .

يبلغ كامل المحتوى الحراري في وحدة الكتلة للمحتويات عند الدرجة 24°م − 1840.5 كالوري . والمحتوى الحراري في وحدة الكتلة لـ 100 كغ من مزيج من الحموض عند الدرجة 35°م هو :

38.3 × 100 = 3830 كالوري .

وبالتالي يجب إبعاد وإزالة الحرارة خلال عملية تحضير 100 كغ من المزيج وذلك عند درجة حرارة 35°م ومقدار هذه الحرارة هو :

3830 − 1840.5 = 1989.5 كالوري أو 19.9 كالوري/كغ .

TABLE 18

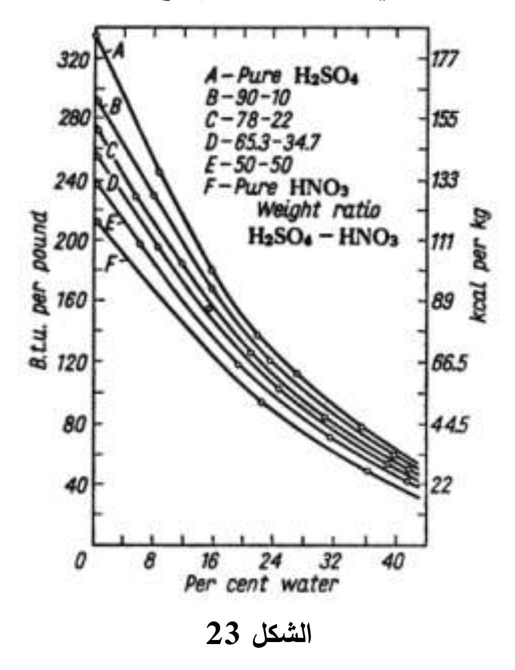
	Specific heat cal/g	Enthalpy at 0°C kcal/kg	Enthalpy at 24°C kcal/kg	Enthalpy at 35°C kcal/kg
Mixture of acids	0.47	−54.8	—	38.3
Nitric acid	0.61	−44.9	−30.5	—
Sulphuric acid	0.36	−24.4	−15.9	—
Water	1.0	0	+24	—

د . حرارة التخفيف :

إن حرارة التخفيف عند الدرجة 18°م للحمض الممزوج الحاوي على نسب معروفة ومتعددة من حمض الكبريت ، حمض النيتريك والماء معطاة في الجدول 16. وتُبرز البيانات بيانياً في الشكل 23 .

وهكذا من أجل حمض ممزوج حاوي على 60 % من HNO_3 أو النسبة الوزنية من H_2SO_4 / HNO_3 = 40 / 60 ويشير الجزء المحصور على

الإحداثي الرأسي الذي يمثل نسبة 20 % من الماء إلى حرارة التخفيف لـ B.T.U 115 –Ca لكل باوند وذلك في توافق وانسجام مع الحسابات السابقة .

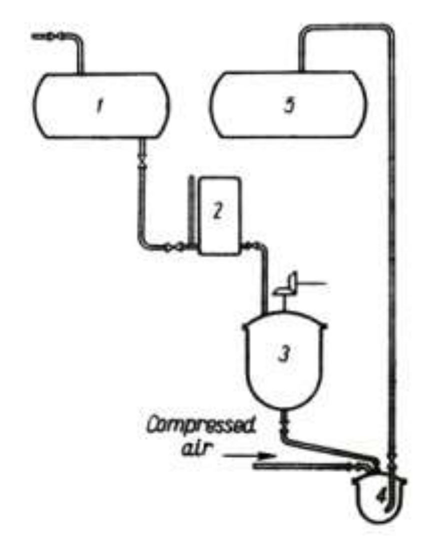


الشكل 23

ويبدو لنا من المنحنيات أن كلما استمرت النترجة كلما انخفضت حرارة التخفيف وكلما ازداد كذلك المحتوى المائي لحمض النترجة . وهناك خطر جسيم لتفاعل عنيف أو انفجاري عند المراحل المبكرة من النترجة ، وبسبب الحرارة النوعية المنخفضة للحموض المركزة أكثر مما يحدث لاحقاً في التفاعل (انظر كذلك 17) .

تشير المنحنيات كذلك لماذا X يعتبر إنجاز النترجة السريعة عند درجات حرارة عالية نسبياً مع الحمض الواهن أو مع حمض النيتريك لوحده آمناً .

هـ . مزج الحموض : تتم عملية المزج في أوعية حديدية مزودة بقمصان تبريد ومحراك . وهناك رسم بياني لمعمل المزج معطى في الشكل 24 ، وهو يتألف من وعاء كبير (I) من أجل خزن الحموض ، صهريج قياس من أجل الحموض (2) ، خلاط (3) ، بويضة الضغط (4) ووعاء من أجل تخزين مزيج النترجة المحضر والمصنع (5) .



الشكل 24

والأوعية والأنابيب من أجل حمض النيتريك المركز مصنوعة من الألمنيوم النقي أما الأوعية والأنابيب من أجل حمض الكبريت ، الأوليوم وخلطات من الحموض فهو مصنوع من الحديد . الأنابيب البخارية يجب أن توضع بالقرب من أنابيب الأوليوم وكامل الأنابيب مغطاة بعزل حراري ، وبهذه الطريقة تسخن أنابيب الأوليوم وتمنع الأوليوم من التجمد في الشتاء .

حساب خلطات الحمض :

مزيج مؤلف من HNO_3 A % . و H_2SO_4 B % .

ويحضر من :

1) n % من حمض النيتريك .

2) s % من حمض الكبريت .

3) الحمض الواهن معَ n % محتوى H_2SO_4 و َs % محتوى HNO_3 .

وللحصول على 100 كغ من المزيج نأخذ :

x كغ من حمض النيتريك .

y كغ من حمض الكبريت .

z كغ من الحمض الواهن .

والموازنات الثلاثة التالية مع المجاهيل الثلاثة هي كالتالي :

$$100 = z + y + x$$

$$A = x_n + z_{n'}$$

$$B = y_s + z_{s'}$$

وبحل مجموعة الموازنات نحصل على صيغة معينة من أجل حساب z،y،x

$$x = \frac{A(s - s') + n'(B - 100s)}{s(n - n') - ns'}$$

$$y = \frac{B(n - n) + s'(A - 100n)}{s(n - n') - ns'}$$

$$z = \frac{n(100s - B) - As}{s(n - n') - ns'}$$

إذا استخدم الأوليوم فمن المفترض أن : $S = P + 1.225$ غ

حيث P و g هي نسبة H_2SO_4 و SO_3 في الأوليوم و1222.5 جزء من H_2SO_4 يستحصل عليها من 100 جزء من SO_3 .

و . درجة حرارة النترجة

إن لدرجة حرارة النترجة تأثير أقل على موقع مجموعة النترو في النويات العطرية من درجة حرارة السلفنة على سبيل المثال ، ومع هذا فإن انحفاظ على ثابت درجة الحرارة المطلوبة أمر هام جداً من وجهة نظر الأمان ونقاوة المنتج . كما أن استخدام درجة حرارة عالية جداً تؤدي بالتفاعل أن يستمر بشكل عنيف . وعند درجات الحرارة العالية تتشكل المنتجات الثانوية وخاصة منتجات الأكسدة بسهولة وسرعة . تترافق تفاعلات الأكسدة بانبعاث لثاني أكسيد النتروجين ولهذا يجب الحفاظ على درجة الحرارة منخفضة قدر الإمكان ، وخاصة في المرحلة الأولية من التفاعل وذلك عندما تكون المادة ليست في المرحلة الأولية (البدائية) أو هي على الأقل ضمن هذه المرحلة من النترجة .

وحد الأمان لدرجة الحرارة يعتمد على البنية والتركيب الكيماوي للمركب المطلوب نترجته . فمثلاً في عملية نترجة ثاني نترو تولوين إلى ثلاثي نترو تولوين أو الفينول إلى حمض البكريك ، تعتبر درجات الحرارة التي تقرب من 120°م وما فوق خطيرة . وفي عملية نترجة ثاني ميثيل الانيلين إلى تتريل tetryl تعتبر درجات الحرارة الأعلى من 80°م خطيرة . كما أن الأسترة بحمض النيتريك يجب أن تتم في درجة حرارة قريبة من درجة حرارة الغرفة أو ما دون ذلك .

ز . مزج الكواشف خلال النترجة :

هناك ثلاثة طرق لخلط المواد العضوية الواجب نترجتها بخلطات النترجة :

1 – إضافة المادة إلى الحمض .

2 – إضافة الحمض إلى المادة .

3 – تقديم مؤقت لكل من الحمض والمادة العضوية إلى جهاز النترجة .

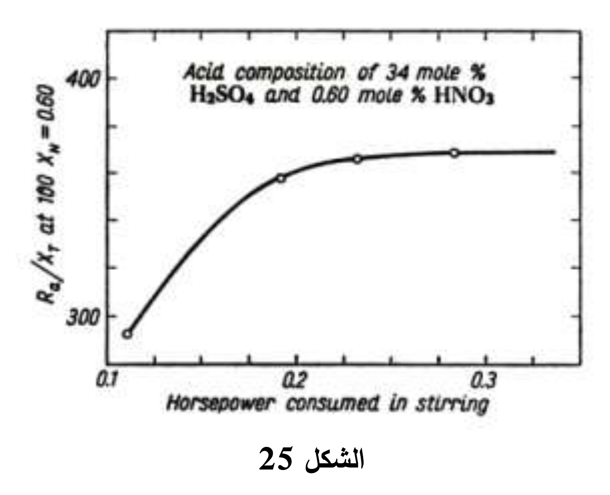
وتعتبر الطريقة الأولى الأكثر استخداماً ، إلا أنه لها بعض العيوب والنسب الأولى من المادة المنترجة تقدم إلى زيادة من خليط النترجة وقد تتحول إلى درجة أعلى من النترجة أكثر من المطلوبة وكذلك قد تخضع لعملية أكسدة ، وبالتالي فإن تناسق وانسجام المنتج قد لا يكون مقنعاً ومرضياً .

كذلك تكون بعض المواد حساسة للحمض المركز ، وقد تتفكك بواسطة التماس والاتصال مع زيادة من الحمض اللازم للاستعمال والتطبيق في الطريقة الثانية ، وفي الطريقة الثانية تتصل المادة المراد نترجتها مع كمية غير دقيقة من حمض النترجة ، وقد يكون هذا نافعاً ومهماً للسبب المذكور أعلاه . إلا أنه عندما يتم نترجة هيدروكربون العطري بمجموعات الألكيل الجانبية (مثل التولوين) ، فإن تفاعل هيدروكربون مع كمية غير دقيقة من مزيج النترجة قد يؤدي إلى تشكل مركبات معقدة ذات لون غامق وحتى مادة قيرية (قطرانية) في هذا المثال ، تعتبر الطريقة الأولى ذات ميزات مفيدة أكثر . والطريقة الأفضل، هي التي تتألف

من تقديم وإنتاج مؤقت لكل من المادتين المتفاعلتين إلى جهاز النترجة nitrator ، وتتميز بكونها قابلة للاستعمال في عمليات النترجة المستمرة . وكما ذكرنا مسبقاً ، تستمر النترجة بشكل رئيسي بالحالة الحمضية ، وتتألف الحالة الحمضية من حمض مشبع بالمادة العضوية . ومن جهة أخرى ، تكون المادة العضوية مشبعة بالحمض ، وتكون نسبة ومعدل التفاعل في الحالة الحمضية أعلى بكثير مما هو عليه في الحالة العضوية . وبواسطة التحريك الشديد لمكونات جهاز النترجة ، فإنها تبقى مستحلبة وتبقى الحالات مشبعة بشكل مشترك وذلك بسبب الانتشار فوق نطاق بيني كبير وواسع .

والتحريك غير الكافي قد يؤدي بسهولة إلى معدل نترجة منخفض وذلك بسبب النطاق البيني ، وقد تؤدي إلى عملية نترجة غير متجانسة . وبسبب التركيب غير الدقيق للمحراك ، فإنه قد ينتج لدينا سرعة منخفضة للتدوير (الدوران) أو تقطع في التحريك والذي بسببه يحدث تراكم للمادة غير المنترجة أو المادة غير المنترجة بشكل كامل . وإن تم تحريك كمية كبيرة من المزيج بشكل مفاجئ ، فإن يحدث توسع وامتداد سريع للنطاق البيني ويتبع بتوليد كميات كبيرة من الحرارة وارتفاع في درجة الحرارة وهذا قد يؤدي إلى تفكك تلقائي وعفوي لكتلة في جهاز النترجة ومن ثم حدوث انفجار . ومثل هذا الحادث معروف جيداً في تاريخ الصناعة الكيماوية وقد حصل في مصنع Rummelsbury في عام 1914 خلال نترجة البنزين ، حيث تم إفلات وتمليص حزام الانتقال مما أدى إلى توقف المحرك وعلى الرغم من ذلك فقد استمر البنزين بالتدفق إلى داخل nitrator . وعندما لوحظ الخطأ ، كان المحرك في وضع الحركة ، وذلك بوضع الحزام في المكان المناسب ونتج عن ذلك حدوث انفجار . والتحريك يجب أن يكون بشكل جزئي عنيفاً وشديداً في بداية النترجة وذلك لأن التفاعل يكون شديداً وتنبعث كمية كبيرة من الحرارة . وهناك سبب آخر يجعل التحريك السريع جداً أمراً ضرورياً في البداية بمعنى أن حالتي السائل أي المادة الخفيفة المنترجة وحالة حمض النترجة الثقيل ، تختلف

بشكل ملحوظ من حيث الوزن النوعي وبينما يستمر التفاعل ، وتتم نترجة الحالة العضوية ، يزداد وزنها النوعي بينما ينخفض الوزن النوعي بسبب تخفيفه وحلّه . وكلما اتجهنا نحو نهاية التفاعل ، يقل الاختلاف بين الأوزان النوعية ويسهل خلط ومزج الحالتين وبشكل عظيم وكبير .



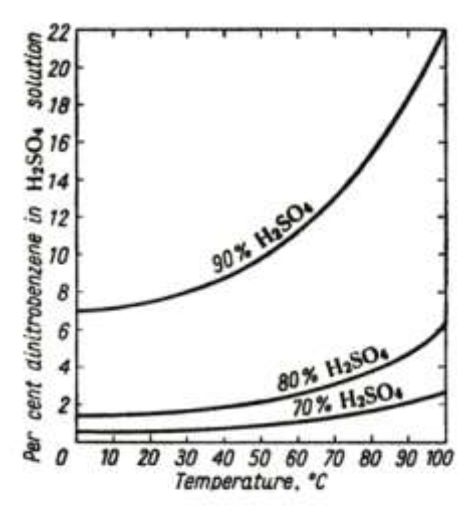
الشكل 25

بعض العاملين في هذا المجال قاموا مؤخراً بفحص ومعالجة مسألة تأثير التحريك على نسبة ومعدل التفاعل وعلى مردود التفاعل . وقد أكد Mckinly وWhite أن معدل ونسبة نترجة التولوين إلى نترو تولوين يزداد بنسبة 3% وذلك بزيادة سرعة التحريك من 1327 إلى 2004 دورة / دقيقة . وحُصل على زيادات أكبر (من 4 إلى 5 أضعاف) في نفس التفاعل من قبل Kobe و Barduhn وذلك عندما غيّروا معدل ونسبة التحريك من 1000 إلى 2175 دورة / دقيقة .إن نتائج اختباراتهم معطاة في الشكل 25 السابق .

؛ . ذوبانية (إنحلال) مركبات النترو :

إن ذوبانية المادة المنترجة في الحمض المستعمل هي عامل مهم في عملية النترجة . وكلما ذابت المادة بسهولة في الحمض كلما كان معدل التفاعل أعلى وبالتالي فإن الدرجة العالية من النترجة يستحصل عليها خلال فترة زمنية معطاة. وبما أن المركبات العطرية ذوابة بسهولة أكثر في حمض الكبريت وفي الخلطات

التـي يكـون فيهـا تركيـزه عـالي ومرتفـع ، فـإن إكمـال النترجـة التامـة يـتم تسـريعه بواسـطة اسـتخدام مثـل هـذه الخلطـات ، وذوبانيـة ثـاني نتـرو البنـزين فـي حمـض الكبريـت ذو التراكيـز المتعـددة وعنـد درجـات حـرارة مختلفـة ومتنوعـة موضـحة فـي الشكل 26 .

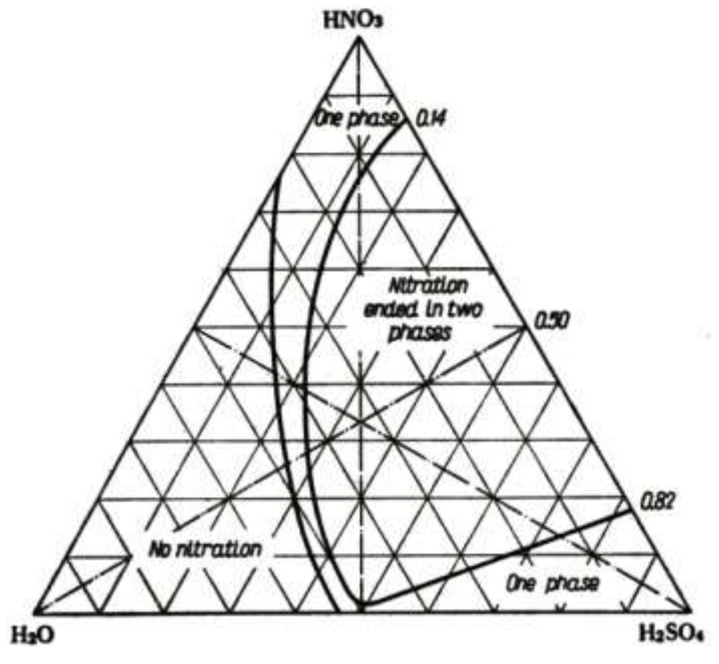


الشكل 26

أحيانـاً يكـون مـن الصـعب تحقيـق كـل الشـروط التـي يجـب أن ينفـذها مـزيج النترجـة مثـل : الذوبانيـة المنخفضـة لمركـب النتـرو عنـد قـوة ملائمـة للحمـض . وقـد يضـاف أحيانـاً المـاء وذلـك بعـد إكمـال النترجـة مـن أجـل التقليـل مـن ذوبانيـة ركـب النتـرو وذلـك مـن أجـل الحصـول علـى فصـل كمـي للمنـتج . ويمكـن تبريـر هـذا اقتصادياً على الرغم من أن الحمض يصبح مخففاً ، وهذا يستدعي استعمال أوليوم أكثر من أجل تقوية الحمض المنهك .

يظهر الشكل 27 تأثير تركيز حمض النترجة على نترجة نترو البنزين وشروط الحالـة عنـد اكتمـال نترجـة نتـرو البنـزين إلـى ثـاني نتـرو البنـزين وذلـك بعـد تبريـد المـزيج إلـى الدرجـة 35°م . والعلاقـة بين نسـبة ومعدل النترجـة للبنـزين إلـى ثـاني نترو البنزين والتركيز المولي لحمض الكبريت موضحة في الشكل 28 .



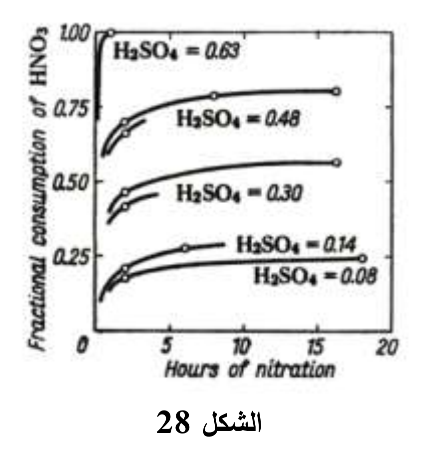


الشكل 27

(بيانات Hetherington و Masfon) . إن تأثير حمض الكبريت في عملية النترجة -o كما في أسترة السيللوز مثلاً بمزيج من حموض الكبريت والنيتريك ، يبدو مختلفاً إلى حد ما . وسوف نعالج هذا في فصل عن الإستيرات .

2 . تصاميم أجهزة النترجة والنترزه (النيتراتورات) :

إن جهاز النترجة المستخدم في تصنيع وتحضير مركبات النترو العطرية يتألف من أوعية حديدية (الشكل 29) . مزود بمحرك (1) وقميص (2) من أجل التبريد أو تسخين المحتويات ، بالإضافة إلى غطاء (3) متصل بأنبوب تهوية (4). المنتجات الغازية الناتجة عن عمليات النترجة مثل (NO ، NO_2 ، HNO_3 ، SO_3 ، SO_2 ، CO ، CO_2) يمكن ضبطها والتحكم بها من خلال الأنبوب . ومسلك التهوية مزود بنظارات للرؤية (5) والتي تسمح بملاحظة ومراقبة الغازات المهدورة وبشكل أساسي لونهم . بالإضافة إلى مسلك التهوية فإن الغطاء يكون مزوداً بأنابيب تغذية ، واحدة من أجل الحموض (6) وواحدة



الشكل 28

من أجل المادة الواجب نترجتها (7) , وتيرمومتر (8) ، أنبوب تلقي الهواء المضغوط (9) وأنبوب يصل إلى القاع (10) من أجل طرح وتصريف محتويات جهاز النترجة بواسطة الهواء المضغوط . ومن الضروري تزويد الغطاء بفتحة دخول (11) وخلال النترجة تغلق فوهة فتحة الدخول بصفيحة رقيقة من الألمنيوم والتي تلعب بنفس الوقت دور صمام الأمان في حالة ارتفاع الضغط داخل الوعاء .

إن سعة جهاز قد تختلف وقد تكون ضخمة تصل إلى 15م^3 وتعتمد أبعادها على المركب الواجب نترجته وعلى طريقة النترجة الخاصة بالنترجة المستمرة تكون أصغر من أجل مردود معطى .

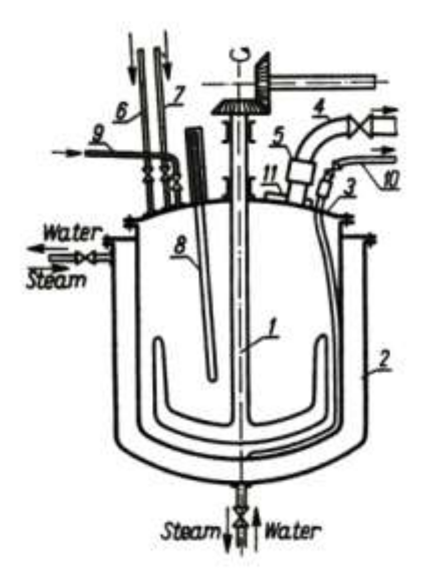
وهناك تفاعلات أكثر خطورة تحدث في أجهزة نترجة من حجم أصغر . وحديد الصب هو المادة المستخدمة في بناء وإنشاء أجهزة النترجة والحديد الصفيحي المشكل بالتطريق يستخدم بشكل أقل . والآن تستخدم صفائح الستانلس ستيل الملحومة ضمن جو من الهيدروجين . وسابقاً قبل تطوير طرق اللحم ، كانت صفائح المعدن تثبت بالبرشمة إلى جهاز النترجة . وفي حالات معينة يستخدم الرصاص الصفيحي بشكل واسع مثلاً من أجل نترجة الجليسرول . ومن أجل المواد السهلة النترجة (الفينولات) قد تستخدم أوعية فخارية أو أجهزة نترجة حديدية مزودة ببطانة داخلية من مادة سيراميك المقاومة للحمض .

آ . أدوات التبادل الحراري :

إذا كان جهاز النترجة مزوداً فقط بقميص تبريد أو تسخين ، فغن نسبة ومعدل نطاق التبادل الحراري بالنسبة إلى سعة جهاز النترجة ، يعتمد بالدرجة الأولى على الأخير . عندما يتم تكعيب السعة فإن نطاق السطح يتم تربيعه . وهكذا عندما تزداد أبعاد جهاز النترجة ، فإن نطاق التبادل الحراري قد لا تكون دقيقة . ويجب تأمين وشيعة من الستانلس ستيل أو وشيعة رصاصية في داخل جهاز النترجة .

ب . الخلاطات :

إن تأثير التحريك على معدل ونسبة النترجة وأمان (سلامة) العملية أمر هام وتم التأكيد عليه غير مرة . ومن الواضح أنه يجب الأخذ بعين الاعتبار مستلزمات التحريك الواجب تأمينها داخل جهاز النترجة وتستخدم نماذج متعددة للمحراك ، إلا أن محرك Horseshoe ذو الشكل الملائم لداخل جهاز النترجة هو النموذج الأبسط (الشكل 29) .

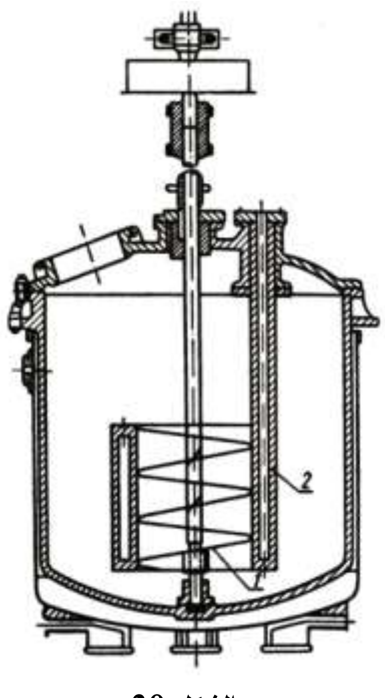


الشكل 29

وهناك نموذج آخر لمحراك بسيط وهو مؤلف من مجموعة من النصلات أو القضبان الموضوعة بشكل عمودي على محور عمودي . والنموذج المعقد

المحراك يتألف من مجموعة من النصلات أو القضبان والموضوعة فوق محاور والتي تدور بعكس الاتجاه أو بنفس الاتجاه .

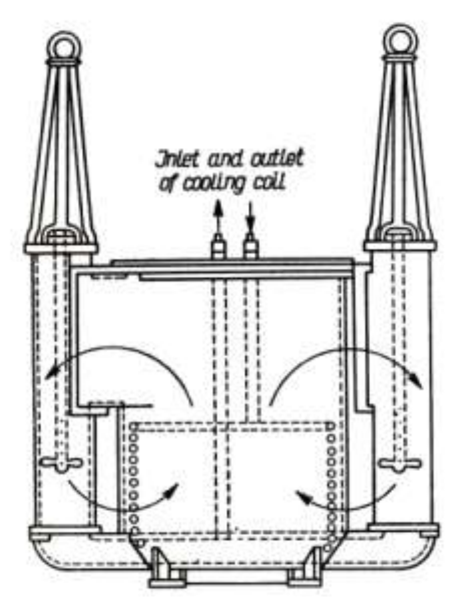
وأحياناً بسرعات مختلفة ومتباينة ، يستخدم هذا النموذج من المحراك من اجل نترجة السيللوز وأحياناً يوضع في أجهزة نترجة صغيرة التي من الصعب فيها تطبيق واستعمال تبريد داخلي إضافي (أو تسخين) .



الشكل 30

إن نماذج المحراك المذكورة مفيدة بشكل خاص عندما تكون محتويات جهاز النترجة لزجة بشكل عالي أو شبه سائلة مثل : مزيج من الحمض والمنتج البللوري ، وبالنسبة للسوائل ذات اللزوجة المنخفضة قد يستخدم محراك لولبي الشكل (30) .

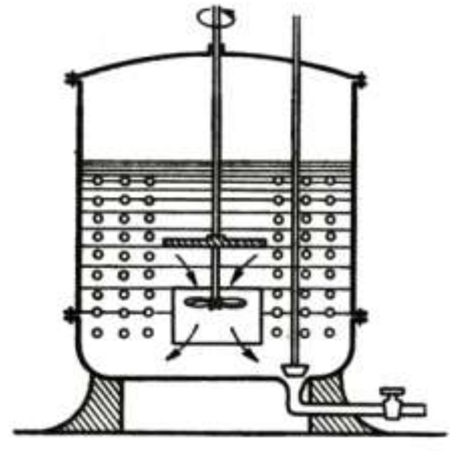
ويتم تسهيل عملية التحريك بواسطة إحاطة المحرك (1) بأسطوانة معدنية صفيحية (2) مزودة بجدران مضاعفة والتي من خلال يدور ماء التبريد أو البخار من أجل الحصول على التبريد الإضافي أو التسخين الإضافي ، وهناك تصميم آخر غير عادي مؤلف من جهاز مزج مع حجرتين خارجيتين . ويُوصل



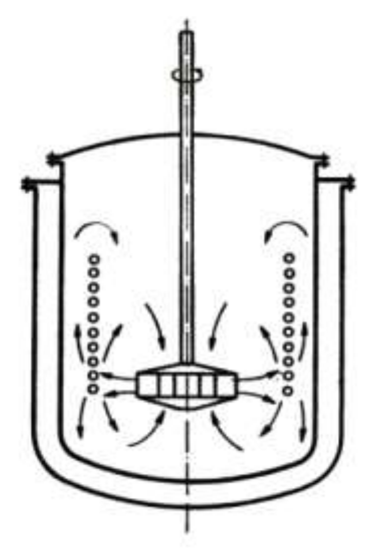
الشكل 31

جهاز النترجة بكلا جانبي كل حجرة والتي يدور في كل واحدة منها محرك دفعي (داسر) بسرعة 200 – 400 دورة / دقيقة . إن سرعة النترجة والمقاطع العرضية للحجرات مختارة بحيث يمكن لكامل محتويات جهاز النترجة أن تقوم بدورة واحدة خلال دقيقة . إن المحرك الدفعي بمروحة موضوعة داخل الاسطوانة المعدنية الصفحية الشكل (32) أو في فراغ محدد بواسطة وشيعة التسخين غالباً ما يتم استخدامه . تسحب المروحة السائل من أعلى الاسطوانة ، مرغماً إياه على الاتجاه نحو الأسفل ، وفي الفراغ بين الاسطوانة وجدران جهاز النترجة يجري السائل بالاتجاه المعاكس .

وإن استخدام مروحة مصممة جيداً وكذلك إذا ما طبقت سرعة دوران ملائمة ، فإن تدوير السائل يكون كافياً لضمان مزج وخلط دقيق . كذلك يستخدم الجهاز من أجل النترجة المستمرة ، ليس فقط من أجل نترجة المركبات العطرية بل كذلك من أجل نترجة الكحولات مثل الجليسرول .



الشكل 32



الشكل 33

إن المزج والخلط بواسطة تربين (عنفة) ذو مرفاع سحب هو الطريقة الأكثر حداثة وكفاية . الشكل (33) . حيث يدور التربين بسرعة عالية (بضعة مئات من الدورات / دقيقة) ويزود بالطاقة بواسطة محرك كهربائي مزود بترس تخفيض السرعة دودي . يسحب التربين السائل من الأعلى والأسفل ويقذفه خارجاً. إن بخار السائل يصيب ويصطدم بوشيعة التبريد . وبعدها يجري السائل بشكل جزئي

إلـى الأعلـى وأحيانـاً إلـى الأسـفل وذلـك مـا بـين الوشـيعة وبعـض السـائل يـتم رده بواسطة الوشيعة .

يجـب اختيـار شـكل قـاع وقعـر جهـاز النترجـة بحـذر وحـرص وذلـك مـن أجـل جهاز تحريك معطى . إن كفاية وفعالية المزج المروحة أو التربين تكون أعلى مما هو عليه عندما يكون لجهاز النترجة قعر مخروطي أو كروي .

إن بنـاء وإنشـاء أجهزة نترجـة من أجل الإنتـاج المستمر لمركبات النترو يكـون إلـى حد مـا مختلفاً ومتبايناً . والشكل 90 يظهر رسماً بيانيـاً لنموذج مـن أجهـزة النترجة المستمرة .

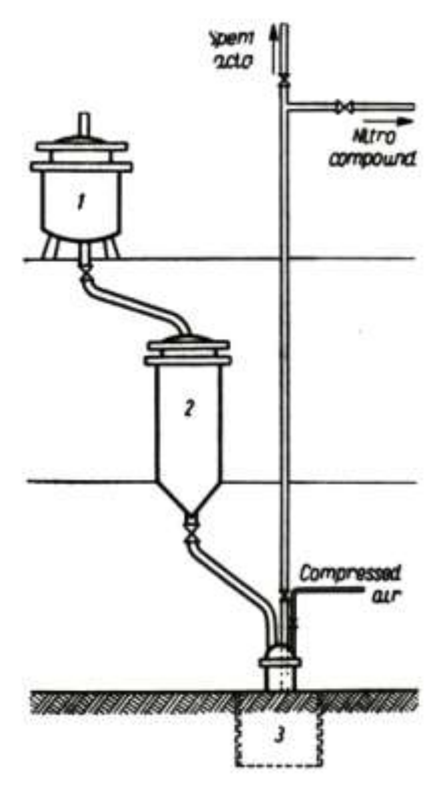
وأجهزة النترجة من أجل تحضير استيرات النيتريل (مثل نترو جليسرين ، نترو السيللوز) لهـا تصـميم آخـر ومختلـف . وأجهـزة النترجـة الجديـدة التـي تعتمـد علـى مبـادئ تمريـر تيـارين مـن السـوائل المتفاعلـة (المـادة العضـوية وحمـض النترجـة) عبـر محقنـة قد تـم إنتاجهـا وتقديمهـا اليـوم وقد تحـدث تغييـراً جذريـاً فـي العديـد مـن التصاميم الموجودة في مصنع النترجة .

ج . فصل وتفريغ جهاز النترجة :

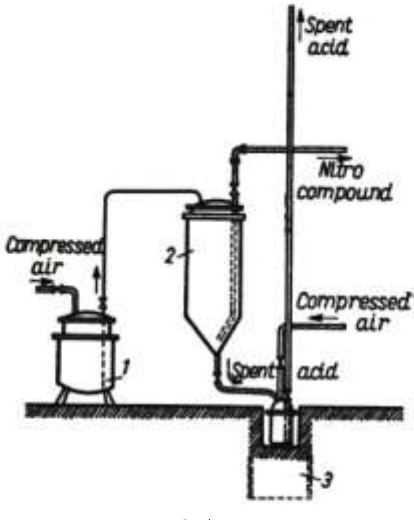
عندما يتم إكمـال النترجـة ، تبقـى محتويات جهـاز النترجـة فـي حالـة راحـة لمـدة قصيرة ، وذلك للسماح للمنتج بالانفصال عن الحمض المهدور . وقد يتم هذا في جهـاز النترجـة نفسـه أو قد يُنقل المزيج إلـى جهـاز فاصـل ترسيبي مـن نـوع خـاص . إن الأخيـر ذو ميـزات هامـة وذلـك إن تمـت النترجـة فـي جهـاز النترجـة مباشـرة بعـد التفاعـل الأول . يفـرغ جهـاز النترجـة إمـا بواسـطة مخـرج يقـع فـي القـاع , الشـكل (34) أو بواسطة إجبـار المحتويـات علـى الخـروج بواسطة هـواء مضـغوط (الشـكل 35) .

وفـي الحالـة الأخيـرة يجـب وضـع غطـاء جهـاز النترجـة بشـكل محكـم وخـرج الـدخان يجـب أن يكـون كـذلك مغلقـاً بإحكـام بواسـطة صـمام إن اسـتخدام جهـاز النترجـة نفسـه كفاصـل فـإن طبقـة الحمـض تنقـل إلـى صـهريج خـاص ، بينمـا تـذهب

طبقة المنتج إلى صهريج آخر (مثلاً يتوجه للغسل إن كان منتجاً نهائياً، أو إلى جهاز نترجة آخر إن كان يستلزم الأمر نترجة إضافية أخرى) ، ولجعل الأمر



الشكل 34



الشكل 35

قابلاً للتطبيق ، فإن نقل الطبقتين إلى مواقع وأماكن مختلفة تستلزم أن تزود أنابيب السطح والتفريغ بنظارات رؤية التي يمكن من خلالها رؤية حدود الفصل للحالات . والطرح بواسطة الهواء المضغوط له ميزات هامة وهي أن كامل الوحدة يمكن أن توضع في بناء منخفض . إن تم إفراغ جهاز النترجة عبر مخرج في قاعدته فإن الأمر يتطلب وجود بناء مرتفع ، وهذا الأمر هام جداً عندما تنشأ وحدة تحت الأرض لأن الكلفة ترتفع بشكل ملحوظ كلما ازداد العمق والميزة السيئة التي تلازم استخدام الهواء المضغوط من اجل طرح محتويات جهاز النترجة هي الخوف من خطر التلف والخسارة .

وتفريغ جهاز النترجة عبر المخرج له ميزة سيئة أخرى وهي أنها تجعل من المفاعل صعب الإنشاء . وفي حالة المواد التي تتصلب (مثلاً : TNT) فإن كل الأنابيب والصمامات يجب أن تزود بقمصان تسخين وإذا كان منتج النترجة يتصلب في درجة حرارة مرتفعة ولا يمكن الاحتفاظ به في حالة سائلة فإنه من الضروري خلق شروط ضرورية لضمان تشكل المنتج البلوري الدقيق أو المنتج الحبيبي ، وعندها فقط يمكن أن يصبح التفريغ عن طريق القاع أمراً ممكناً وقابلاً للتنفيذ . تنقل بعدها محتويات جهاز النترجة مباشرة إلى طارد مركزي وفي حالة المتفجرات الحساسة للتصادم ، فإن المنتج الصلب يتم ترشيحه تحت ضغط مخفض . إن المنتج الصلب أو السائل المنفصل يغسل بعدها بالماء وذلك لإبعاد وإزالة الحموض وينقى بشكل لاحق وذلك حسب ميزاته وطبيعة الشوائب الموجودة فيه ، وأخيراً يستحصل على المنتج النقي بالحالة الفيزيائية المطلوبة والمرغوب بها .

3 . الماء العادم في عمليات النيترة (الماء المهدور) :

إن تقنية عملية النترجة تترافق بشكل لا يمكن تجنبه بمشكلة التخلص من الماء الفائض .والماء الذي يأتي من غسل منتجات النترجة ، يحتوي على عناصر حمضية من مزيج النترجة ومركبات النترو . وكل من الحموض ومركبات النترو إن كانت سائلة أومعلقة أو بكلا الحالتين تكون ضارة بنباتات وحيوانات الأنهار والبحيرات . وهكذا فإن مركبات النترو وذات التراكيز المنخفضة والتي تبلغ بضعة ميلغرامات لكل لتر تكون ضارة بالأسماك .

والنفايات الناتجة عن تحضير وتصنيع الهكسيل (هكسا نيترو ثاني فينيل أمين) تكون سامة بشكل خاص ، حيث تقل الأسماك بتركيز منخفض يصل إلى 0.1 ملغ من الهكسيل لكل لتر . ولهذا السبب ، فإن إبعاد هذه المركبات من الماء المهدور قبل تصريفه هو أمر هام وذو أولوية . وكقاعدة ، تبعد وتُزال الحموض عن الماء الفائض بواسطة طرحه إلى حفر مملوءة بالكلس الجيري ، حيث يتم تعديلها .

وتزال مركبات النترو المعلقة بالماء بسهولة عبر صهاريج الترقيد أو المرشحات . ومركبات النترو المذابة بالماء من الصعب إزالتها وإبعادها . وهناك العديد من الطرق والوسائل الممكنة التي تستفيد من الميزات الفيزيائية أو الكيميائية لمركبات النترو ، فمثلاً الطرق الفيزيائية التي تم اقتراحها وبعد ذلك تطبيقها تشتمل على امتزاز مركبات النترو أو العوامل الماصة (مثل : الكربون) والاستخلاص بالمذيبات ذات الميزة الطيارة المنخفضة (مثل : استيرات فثاليك)

ومن بين الطرق الكيماوية ، هناك تفكيك مركبات النترو بواسطة الأكسدة بحمض هيبوكلوروز ، وبما أن مركبات النترو تكون مقاومة للأكسدة ، فإن عملية معقدة ومركبة تكون أحياناً كافية وفعالة وهي تتألف من اختزال مركبات النترو ومن ثم أكسدتها . والطرق الكيميائية تكون عادة غالية وباهظة الثمن ونادراً ما

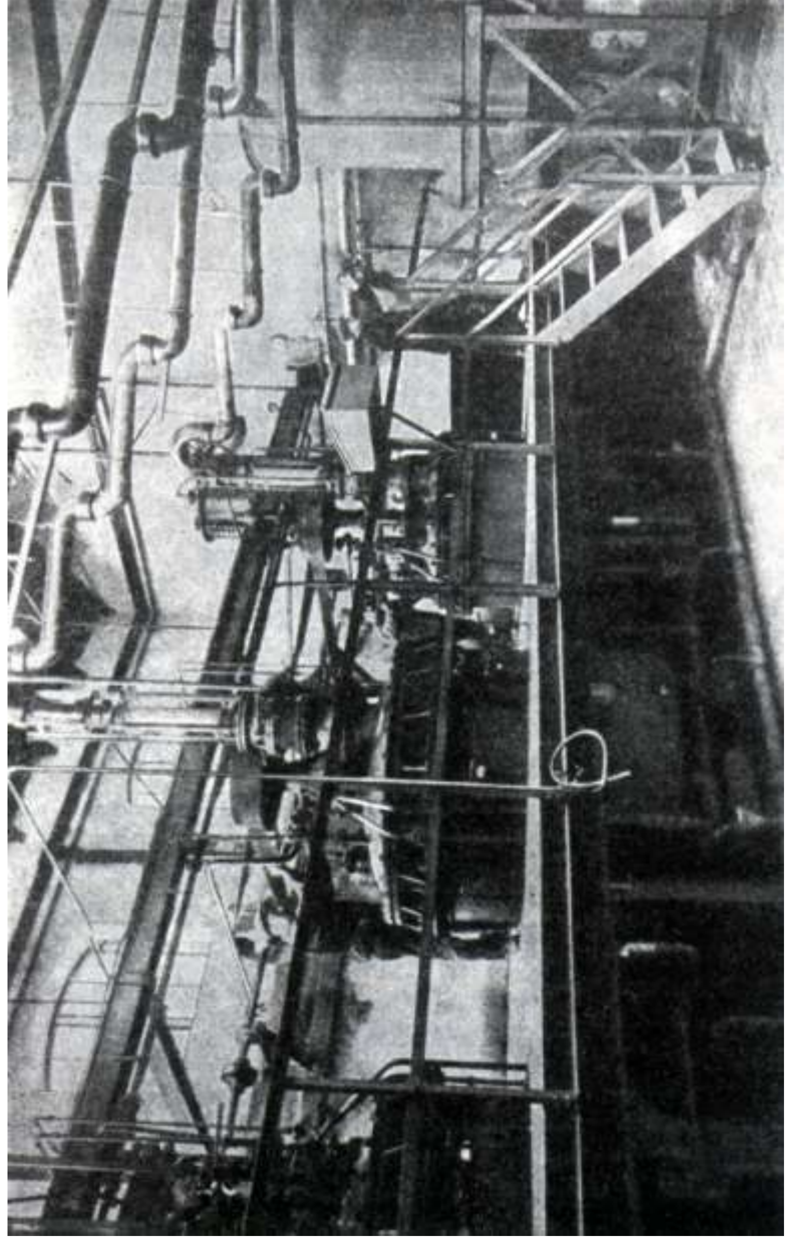
تستخدم . وبشكل خاص فإن الأكسدة بواسطة حمض هيبوكلوروز تستهلك كميات ملحوظة من الكلورين تصل إلى 3غ من أجل 11 من المحلول .

والطرق الحيوية لتخريب مركبات النترو هي ذات أهمية أيضاً وحتى اليوم لم تستعمل وتطبق على نطاق واسع ، إلا أنها واعدة وذلك بسبب اقتصاديتها. والتحريات الأولى عن إمكانية تخريب مركبات النترو بواسطة الطرق الحيوية جرت في 1941 من قبل Erikson الذي وجد أن مركبات النترو مثل نترو البنزين ، حمض البكريك وثلاثي نيترو ريسورسينول يمكن استخدامها كمادة منترجة بواسطة بعض "Actinomy cetes" وهناك ملاحظة أخرى أبداها Moore و Rogovskaya وقد اقترحا تخريب مركبات النترو بواسطة التخمر

وقد أكد Simpson و Evans أن نترو فينولات مثل نترو فينولات o و p ، ثاني نترو فينول 2.4 أو مركب عضوي مثل كلوروامفينكول يمكن تخريبها بواسطة Pseudomonas species لتشكل أملاح حمض النتروز . وبالنسبة لـ Petersen يتم إبطال فعالية ونشاط المبيد المعروف جيداً وهو ثاني نترو -o سريسول في التربة بواسطة العضويات الدقيقة Gram-Positive التي تعود لعائلة : Corynebacterium .

ويفيد هذا في أن يكون نقطة البداية بالنسبة لـ Jensen و Gundersen في أبحاثهم التي وجدوا فيها أن نتروفينول - p ، 2.4 ثاني نترو الفينول وحمض البكريك يتم تدميرها وتخريبها بنفس العضويات المجهرية الدقيقة مع تشكل لمركبات النتريت . ونفس العلماء تفحصوا معدل ونسبة التفكك لثاني نترو -o سريسول .

بالإضافة إلى ذلك فقد لاحظوا حقيقة مفادها أن o و m نتروفينول ، 2.5 و2.6 ثاني نترو الفينول و3.5 حمض ثاني نترو البنزويك لا تخضع لمثل هذا التفكك ويبدو أنه فقط نترو فينول هي التي تملك فقط مجموعة النترو في موقع بارا وهي معرضة للتفكك .



الشكل 36

الفصل الخامس

معلومات عامة حول مركبات النيترو

إن مركبات النيترو هي مواد تتصل فيها مجموعة النيترو مباشرة من ذرة الكربون : $- C - NO_2$, والدليل على ذلك هو أن الاختزال لمجموعات النيترو تؤدي إلى تشكل أمينات أولية :

$$—C—NO_2 \longrightarrow —C—NH_2$$

وبالاعتماد عما إذا كانت ذرات الهيدروجين مرتبطة أم لا مع ذرة الكربون وكذلك عن كيفية حدوث الارتباط فإنها تعرف باسم المركبات النيترو الأولية ، والثانوية والثلاثية .

أولي $—CH_2—NO_2$

ثانوي $>CH—NO_2$

ثالثي $—C—NO_2$ (مع ثلاث روابط على ذرة الكربون)

إن كل مركبات النيترو العطرية هي مشتقات ثالثية ويمكن لمركبات النيترو الأليفاتية – الأريل أو المركبات الأليفاتية أن تكون أولية و ثانوية وثالثية .

1 . تركيب (بنية) مجموعة النيترو

إن تركيب مجموعة النيترو كان موضوع العديد من المناقشات والدراسات ، ويمكن لنا أن نجد ثلاثة صيغ لهذه التراكيب :

I: $—N$ مع ذرتي O مرتبطتين ببعضهما

II: $—N$ مع رابطتين مزدوجتين $=O$

(a) III: $—N$ مع رابطة مزدوجة $=O$ ورابطة أحادية $—O$

(b) III: $—N^{+}$ مع رابطة مزدوجة $=O$ ورابطة أحادية $—O^{-}$

I II (a) III (b) III

إن أول هذه المجموعات كان قد تُرك لفترة طويلة وذلك لأن وجود الحلقة غير المستقرة المؤلفة من ثلاثة عناصر في مجموعة مستقرة مثل مجموعة النيترو من الصعب التسليم به ، بالإضافة إلى أن هذه الصيغة لا تشرح ولا توضح مماثلة التركيب ، التي توجد في مركبات النيترو الأولية ، و المشابهة لمماثلة التركيب لنظام CH_2CO .

$$—CH_2NO_2 \longrightarrow —CH{=}NO(OH) \qquad (2a)$$

$$—CH_2CO \longrightarrow —CH{=}C(OH)— \qquad (2b)$$

وتوضح الصيغة (II) ذرة النيتروجين ذات التكافؤ الخماسي والمحاطة بـ 1- إلكترونات ، وكل التكافؤات الخمسة هي تكافؤات عادية ولا قطبية ، ومركبات النيتروجين ذات التكافؤ الخماسي من نموذج $N(CH_3)_5$ ليست معروفة ، ومن جهة أخرى ، فإن الصيغة III توضح النيتروجين كذرة رباعية التكافؤ محاطة بمجموعة ثُمانية من الإلكترونات . وهنا واحدة من ذرات النيتروجين تكون مرتبطة بذرة أوكسجين وذلك بواسطة رابطة شبه قطبية .

إن تأكيد وتثبيت هذه الصيغة III يكون بتقديم بيانات ومعطيات حول الانكسارية المولية لمجموعات النيترو . والإنكسارية للروابط الموجودة في الصيغة III تكون منسجمة مع البيانات والمعطيات الاختبارية , وفي الوقت الحالي الصيغة III عادة ما تكون مقبولة إلا أن لها بعض الصعوبات والعوائق ، إن قياس عزم ذي القطبين لمركبات النيترو قد أوضح تماثل وتناسق مجموعة النيترو على طول رابطة النيتروجين المركزية .

—N(O)(O) — · — · — · — محور التماثل والتناسق

فمثلاً يكون عزم ذي القطبين لثاني نترو البنزين P- قريباً من الصفر ومثال ذلك : ثاني كلورو البنزين - p .

NO_2 — C_6H_4 — NO_2 CL — C_6H_4 — CL

$\mu = 0.3$ D $\mu = 0.6$ D

وعلى النقيض من هذا فإن هيدروكوينون على سبيل المثال أو استيرات رباعي الميثيل -p فينيلين ثاني أمين التي لها عزم ثنائي القطب نسبياً وذلك لكون المواد المستبدلة تقدم تماثلاً وتناسقاً للجزيء :

CH_3O — C_6H_4 — OCH_3 $(CH_3)_2N$ — C_6H_4 — $N(CH_3)_2$

$\mu = 1.7$ D $\mu = 1.23$ D

إن عزم ثنائي القطب لمجموعة النيترو لوحدها ن الموجود في مركب النيترو الأليفاتي هو :

في الحالة الغازية 3.50 – 3.70 D .

في المحاليل : 3.20 – 3.40 D .

وفي حالة نترو البنزين فإن عزم ذي القطبين يكون :

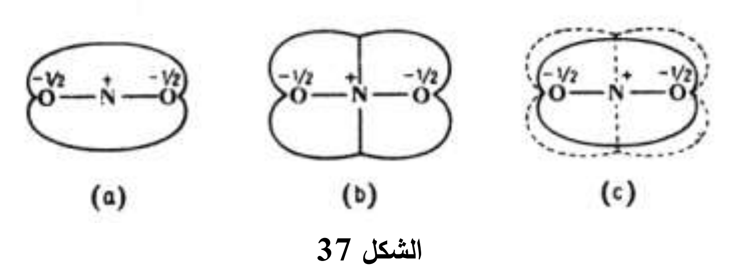
في الحالة الغازية 4.200 D .

في المحاليل 4.00 D .

ولهذا السبب فإن الصيغة IV هي الأكثر احتمالاً ، وهي توضح وتبين الشحنة السالبة ، كشحنة موزعة بشكل متناسق بين ذرتي الأكسجين :

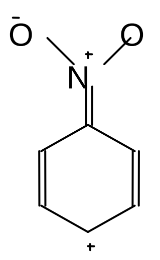
$$\left[-\overset{+}{N}\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{matrix} \right]^{-} \quad \text{or} \quad -\overset{\delta +}{N}\begin{matrix} \nearrow O^{-\frac{\delta}{2}} \\ \searrow O^{-\frac{\delta}{2}} \end{matrix}$$

إن معاجلة مجموعة النيترو من وجهة نظر المدار الجزيئي (الحجم المداري الجزيئي) تعتمد على الصيغة IV . ويزيد عدم تعيين الموضع (عدم التمركز) للروابط من استقراريتها ، حيث تكون ذرتي الأكسجين متساوتين متكافئين . ويوضح الشكل 37 (i) مستوى الطاقة الأدنى (b) ومستوي الطاقة الأعلى و(c) مستوى الطاقة في حالة الخمود . يتم دعم البنية التناسقية لمجموعة النيترو بتحليل بأشعة X لمركبات النيترو .



الشكل 37

وبالمثل فإن تركيب نترو البنزين على سبيل المثال يمكن تمثيله كالتالي :



وتحتوي الصيغة على حلقة quinonoid والتي يعزى إليها اللون الأصفر الطفيف لمركبات النيترو .

آ . الطيف الامتصاصي للضوء المرئي وللأشعة فوق البنفسجية

إن مجموعة النيترو هي Chromophor وتقدم عصابة امتصاصية في النطاق فوق البنفسجي للطيف . إن موقع وكثافة العصابة يعتمد على عوامل عديدة وهذا سوف نناقشه لاحقاً .

وفي حالة أبسط مركبات النيترو فإن عصابة الامتصاص التي تقدمها هذه المجموعة تتوافق مع القيم التالية :

وبالنسبة لمركبات النيترو الأليفاتية مثل : نترو ميثان ، نترو إيثان ، 1 و 2 نترو بروبان تكون القيم حسب التالي : 260 – m270 عند الامتدادات E = 40–120 (وبالنسبة لـ Ungnade و Smiley فإن قيم نترو بارافينات العالية هي 274–mμ278) .

وبالنسبة لمركبات النيترو العطرية مثل نترو البنزين فإن العصابات) فيها هي : 250–mμ260 عند الامتدادات E = 10.000–9000 وعندما تأخذ مجموعة النيترو الأولية أو الثانوية صيغة aci-form ، فإن الحد الأعظمي يختفي وذلك كما أوضحه Hantzsch و Voigt في دراساته وأبحاثه .

إن الحد الأعظمي الامتصاصي لمجموعة النيترو يمكن تبديله وكثافته يمكن تغييرها تحت تأثير عدد أكبر من مجموعات النيترو على النويات العطرية .

TABLE 19

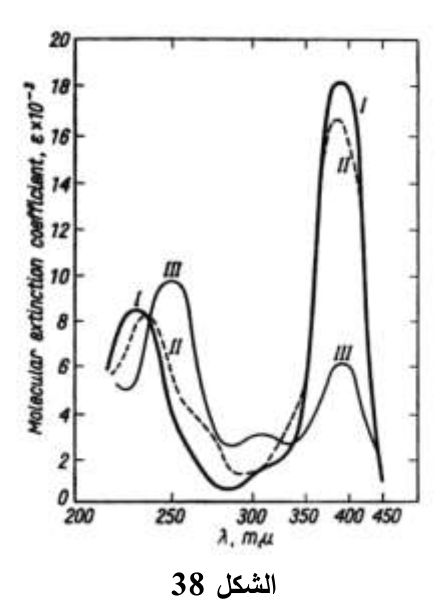
Substance	λ_{max} mμ	ϵ_{max}
Nitrobenzene	260	8130
m-Dinitrobenzene	235	17,400
sym-Trinitrobenzene	225	25,700
Trinitromesitylene	below 220	over 15,800

والتغييرات التي تحدث عند تحويل نترو البنزين إلى ثلاثي نترو البنزين كانت موضوع التحريات والفحوص لعدد من العلماء Radulescu و Elexa و Kortüm ، Fielding and le Févre .

وكلهم قد حصلوا على نتائج مماثلة . وقد أعطى Fielding و Lefévre البيانات والمعطيات التالية للمركبات في محلول كحولي (الجدول 19) .

توضح البيانات الخاصة بثلاثي نترو ميستلين التأثير التجسمي (وهو التوزيع الفراغي للجزيئات) . بسبب تراكم المواد المستبدلة حول حلقة البنزين.

درس Brown و Reagan التأثير التجسمي على طيف الامتصاص لمركبات النيترو العطرية بإسهاب وتفصيل . وقد فحصوا تأثير مجموعات الألكيل على منحنيات طيف الامتصاص . وكما نلاحظ من المنحنيات فإن الاستبدال بمجموعة الألكيل في موقع أورثو يؤدي إلى انخفاض في كثافة شريط مجموعة النيترو (قارن الطيف الامتصاصي لنترو البنزين مع الطيف الامتصاصي لنترو تولوين -o ، نترو سمين -o -o نترو -tert- بوتيل البنزين. وكلما كانت مجموعة الألكيل أكبر كلما كان تأثيرها أقوى .



الشكل 38

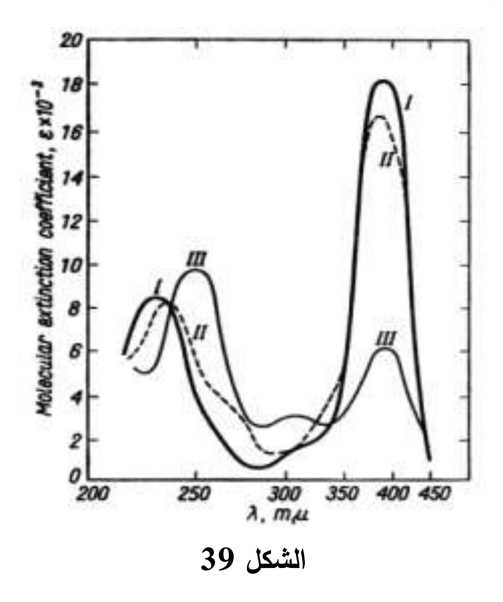
وهكذا فإن الشريط مجموعة النيترو الموجود في o- نترو-tert- بوتيل البنزين يختفي بشكل كامل ، كما أن وجود ثلاثة مجموعات ميثيل في الجزيء يعطي تأثيراً مشابهاً وذلك كما يلاحظ من طيف نترو المستلين (الشكل 38) .

TABLE 20

ULTRA-VIOLET ABSORPTION SPECTRA OF POLYNITRO COMPOUNDS

	λ_{max} mμ	ε_{max}
o-Dinitrobenzene	210	47,600
m-Dinitrobenzene	242	41,300
p-Dinitrobenzene	265	37,740
2,4-Dinitrotoluene	252	39,700
2,6-Dinitrotoluene	241	41,500
1,3,5-Trinitrobenzene	235	42,530
2,4,6-Trinitrotoluene	232	43,100

والدراسة المنهجية لطيف الامتصاص للأشعة فوق البنفسجية لمركبات بولي نترو قدمها مؤخراً Conduit . وبمقارنة طيف ثاني نترو البنزين الأيسومري توصل Conduit إلى خلاصة مفادها أن الإعاقة التجسمية هي المسؤولة عن الانحراف الملحوظ لطيف ثاني نترو البنزين -o عن تلك الخاصة بالأيسومرين الآخرين (الجدول 20) . وقد لاحظ التأثير المشابه في ثاني نترو تولوين الأيسومري والسبب الأكثر احتمالاً وراء هذا التأثير هو انحراف كل من مجموعة النيترو -o عن المستوى وبالتالي فإن ربط كل من المجموعتين بالحلقة ينقص وينخفض إلى الصفر .



الشكل 39

وتفرز مجموعات الميثيل في نترو تولوين الترابط في مجموعات النيترو ، ما عدا الحالة التي تقع فيها هذه المجموعات في موقع أورثو . إن مقارنة الطيف الامتصاصي لـ p- نترو ثاني ميثيل الأنيلين مع الطيف الامتصاصي لمشتقاتها والذي يستبدل بمجموعة الميثيل في موقع أورثو إلى مجموعة النيترو وذلك حسب البيانات والمعطيات التي قدمها Remington (انظر الشكل 39)

والتي تعتبر هامة ومفيدة . إن وجود مجموعة الميثل ليس له تأثير ملحوظ على الطيف الامتصاصي لمجموعة النيترو (تقريباً mμ260) إلا أن وجود مجموعة ثانية يسبب هبوطاً في كثافة الشريط (الرباط) وهناك شريط آخر تقدمه هذه المركبات ، بالقرب من mμ420 ، إلا أنه أقل تأثراً بمجموعات النيترو. وتأثير الحلقات الأليفاتية المكثفة بـ p– نترو الأنيلين أو p– نترو ثاني ميثيل الأنيلين درسه وناقشه Arnold و Richter و Craig و Arnold فقد قللوا من كثافة شريط مجموعة النيترو وكذلك كثافة الرباط بالقرب من 370– mμ390 . وبالنسبة لـ T.Urbanski فإن الشريط من Ca. 270 m μ يساعد مجموعة النيترو في المركبات الأليفاتية أن تضعف بشكل ملحوظ أو أن تختفي تحت تأثير روابط الهيدروجين التي تربط مجموعة النيترو بمجموعتي هيدروكسيل أو مجموعة أمينو واحدة وذلك كما هو موضح في Ia و Iia .

R, CH_2OH, C, $HOCH_2$, NO_2

(I)

R, CH_2 — O, C, CH_2, N = O, O, H, O

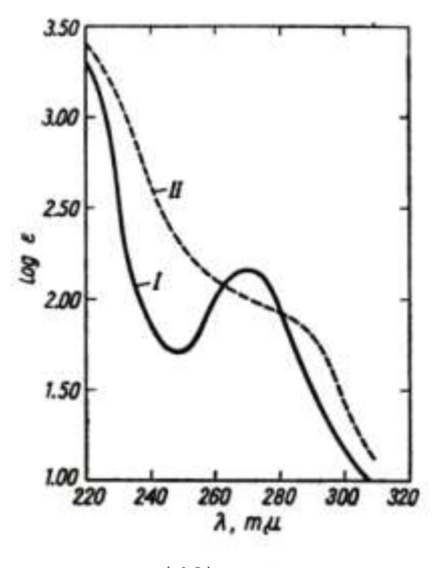
بروابط هيدروجين (Ia)

R, R′, C, CH_2NHR, NO_2

R, R′, C, CH_2, N, R″, H, N=O, O

بروابط هيدروجين (Ia)

وبالتالي فإن منحنيات الامتصاص للمركبات I و II لا تحتوي على حدود أعظمية (maxima) بل على Shoulders الشكل (40) ، وتنتقل باتجاه الموجة الطولية الأطول للتأثير bathochromic بالمقارنة مع نترو بارافينات الأصلية.



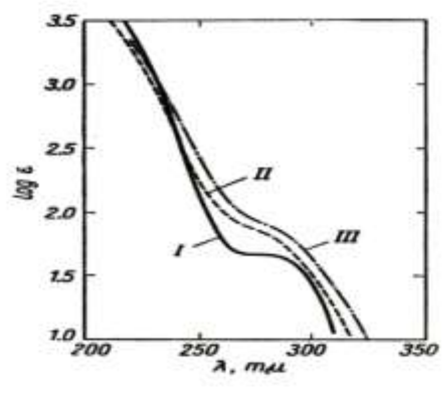
الشكل (40)

وهكذا يبدي نترو بروبين -1 حداً أعظمياً عند 270 mμ ويستحصل على (I) من نفس المركب بإضافة 2 مول من فورم الألدهيد ، مظهراً انحناءً عند Chol 280 mμ .

كذلك لوحظ انتقال لـ 8−20 mμ عند التحول المماثل لنترو بارافينات الأخرى إلى نترو ديول . ومن المهم ملاحظة أن مجموعتي هيدروكسيل تخفض وتقلل من كثافة الحد الأعظمي للامتصاص لمجموعة نترو واحدة ومن ثم تحويله إلى Shoulder . ويمكن لمجموعة أمينو أولية واحدة ومجموعة أمينو ثانوية أن تقدم نفس التأثير كما تفعل مجموعتي النيترو ومجموعة نترو واحدة .

بكلمات أخرى ، تكون ذرة هيدروجين واحدة -N والقادرة على تشكيل حلقة مؤلفة من ستة عناصر مع مجموعة نترو واحدة ، كافية لتقديم تأثير مشابه للتأثير الذي تسببه ذرتي هيدروجين هيدروكسيلك والاختلاف بين قدرة مجموعة الهيدوكسيل ومجموعة الأمينو على خفض كثافة الحد الأعظمي الذي تقدمه مجموعة النيترو قد يكون بسبب القدرة الصادة للإلكترون الأقوى لمجموعات الأمينو . ولقد كان تأثير مجموعة النيترو قوياً ، بحيث كان واحداً من المناقشات التي تقول أن رابطة الهيدروجين لها ميزة التروستاتي وذلك بشكل أساسي (هذا بالنسبة لـ T.Urbánski) .

كذلك وجد كل من Eckstein ، Sobótka و T.Urbanski أنه في مشتقات الهالوجين -B لنترو الكحولات -B ، يعتمد شكل منحنى الامتصاص فيها على الهالوجين المتصل بالكربون المتحد مع مجموعة النيترو . والزيادة في نصف القطر فان دروالز Vanderwaals للهالوجين تقدم انخفاضاً في كثافة الشريط المميز لمجموعة النيترو . ونفس القاعدة لاحظها العلماء عند مقارنة بعض ديولات النيترو وهالوجين النيترو (الشكل 41) .



الشكل 41

وهذا قد يكون بسبب التأثير التجسمي بحجب مجموعة النيترو بذرة هالوجين .
إن تأثير المذيب على الطيف الامتصاصي لمركبات النيترو قد تفحصه العديد من العلماء ، وعند دراسة طيف نترو ميثان يؤكد كل من Bayliss و Brackenridge أنه تحت تأثير المذيب القطبي تخضع رباط مجموعة النيترو لانتقال (زحزحة) hypsochromic (الجدول21) .

TABLE 21

ABSORPTION SPECTRA OF NITROMETHANE

Solvent	Absorption maximum mμ
Heptane	277.6
Ethanol	274
Water	268.8
Sulphuric acid	252.5

ومن الضروري ملاحظة أن التراوح من المذيبات اللاقطبية إلى حمض الكبريت عبر مذيبات قطبية يؤثر على مركبات النيترو العطرية في الاتجاه المعاكس وبكلمات أخرى ، تؤدي إلى انتقال (زحزحة) bathochromic . ويمكن ملاحظة هذا من بيانات Hammond و Modic والخاصة بنترو البنزين الجدول (22) .

TABLE 22

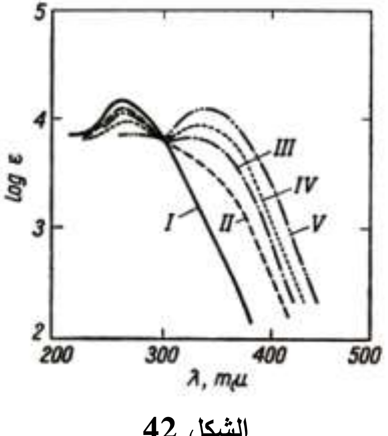
ABSORPTION SPECTRA OF NITROBENZENE IN VARIOUS SOLVENTS

Solvent	Absorption maximum mμ
Hexane	252
Water	267
69.6% H_2SO_4	276
98.4% H_2SO_4	288.5

ومن نتائج فحوصات طيف الامتصاص لنترو ميثان في المذيبات اللاقطبية (هكسان الحلقي ورباعي كلوريد الكربون) توصل de Maine واتباعه إلى خلاصات ونتائج هامة . وقد وجدوا أن المحاليل المخففة لنترو ميثان لا تخضع لقانون Beer ، على العكس من المحاليل المركزة في رباعي كلوريد الكربون . وقد استنتج العلماء من هذا أنه في المحاليل المركزة ن كان نتروميثان موجوداً كـ dimer بينما في المحاليل المخففة ، يكون موجوداً كـ monomer . وهكذا يكون هناك حالة من التوازن بين الصيغتين :

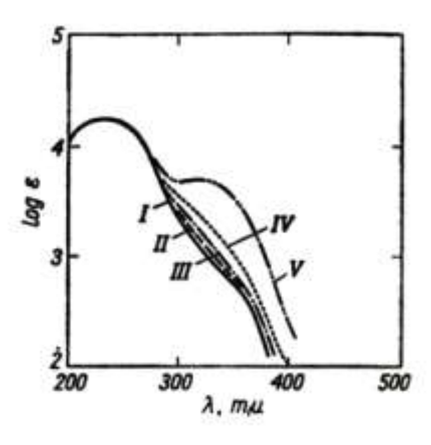
$$2CH_3NO_2 \rightleftharpoons (CH_3NO_2)_2 \qquad (3)$$

وقد قام Brand وأتباعه بإجراء دراسات مكثفة حول الطيف الامتصاصي للمركبات العطرية في محاليل حمض الكبريت أي في مذيب protonizing قوي . وقد وجدوا أنه تحت تأثير حمض الكبريت ، ينتقل الحد الأعظمي لمجموعة النيترو . وهذه الانتقالات تمت في حالة مركبات الأحادية النيترو وبشكل أقل في حالة المركبات ثالثية النيترو ، وقد كانت أصغر عندما استخدم حمض الكبريت كمذيب وأكبر عندما استخدم الأوليوم . ومنحنيات الامتصاص لـ 2،4 ثاني نترو تولوين موضحة في الشكل 42 وتلك (أي المنحنيات) الخاصة بـ 2،4،6 ثلاثي نترو تولين موضحة في الشكل 43 .



الشكل 42

إن الملاحظة تكون في توافق مع وجهة نظر Hantzch القديمة التي تفترض أن لنترو تولوين ميزة أساسية والتي تظهر عندما تذوب في حمض الكبريت ، والدراسات اللاحقة أظهرت أنه كلما ازداد عدد مجموعات النيترو ، كلما ضعفت الميزات الأساسية عند إضافة بروتون إلى مركبات النيترو .



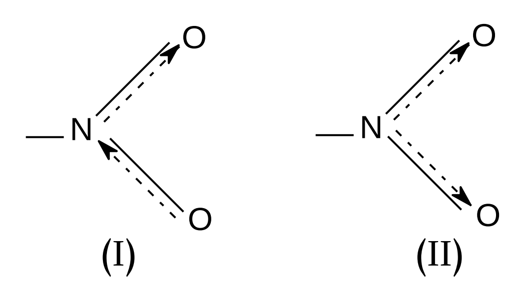
الشكل 43

ويجب الأخذ بعين الاعتبار إلى أن العمل الأخير الذي قدمه Tanaka والذي طبق آلية الموجة لحساب المدارات الإلكترونية -α (مدارين) والمدارات الالكترونية π (مدار واحد مع إلكترونين ومدارين بإكترون واحد) لمجموعة النيترو . ومن هذه الأرقام استنتج العالم أن امتصاص مجموعة النيترو بالقرب من

280 mμ ينشأ من انتقال الالكترونات الحرة المحيطة بذرات الأكسجين إلى مدار π .

ب . الطيف الامتصاصي للأشعة تحت الحمراء :

في النطاق ما فوق الأحمر تقدم مجموعة النيترو شريطين ذو كثافة عالية يقع أحدهما بالقرب من 6.4 μ (1563 سم$^{-1}$) والذي يميز الإهتزازات غير المتناسقة للروابط لمجموعة النيترو (I) والآخر بالقرب من 7.4 μ (1351 سم$^{-1}$) والذي يميز الاهتزازات المتناسقة للروابط لمجموعة النيترو (II) .



ويضاف إلى هذا ، فإن اهتزازات مجموعة النيترو التي تتراوح من 4.0 – 4.17 μ (2500 – 2398سم$^{-1}$) تتواجد [Kornblum ، Ungnade و Smiley (19)] إلا أنها ذات أهمية قليلة من أجل التحديد والتعيين وذلك بالنسبة للعلماء .

وبالاعتماد على تحرياتهم وفحوصهم التي أجروها على حوالي 35 مركب نترو ، فقد ميز Kornblum و Ungnade و Smiley الإهتزازات الأولية ، الثانوية والثالثية لمجموعة النيترو في مركبات النيترو الأليفاتية (الجدول 23) .

TABLE 23

Nitro compounds	Vibrations			
	asymmetric		symmetric	
	μ	cm^{-1}	μ	cm^{-1}
primary	6.45±0.01	1550±2	7.25±0.02	1379±3
secondary	6.45±0.01	1550±2	7.37	1357
tertiary	6.51±0.01	1536±2	7.41±0.02	1348±3

ويمكن لنا أن ندرك من هذه البيانات والمعطيات أن موقع شريط مجموعة النيترو يعتمد على كون المجموعة أولية ثانوية أم ثالثية . إن النتائج التي تم التوصل إليها من الفحوصات المذكورة أعلاه هي بنفس الوقت خلاصة عن البيانات والمعطيات المبكرة التي حصل عليها العديد من العلماء نذكر منهم : Barnes و Smithetal و Haszeldine و Brown .

وقد أعطى Bellanay الأرقام التالية :

1565 – 1545سم$^{-1}$ و 1383 – 1360سم$^{-1}$.

وبالنسبة للمركبات نترو الأليفاتية الأولية والثانوية ، فإن الترددات في مركبات النيترو الثالثية تكون أدنى : 1545 – 130سم$^{-1}$ و 1358 – 1342سم$^{-1}$. إن الارتباط لمجموعة النيترو بواسطة الاتصال برابطة إيثيلينية مضاعفة يؤدي إلى انخفاض في كل الترددات وذلك حسب رأي : Shechter و Shepherd و Brown إلى :

1524 – 1515سم$^{-1}$ و 1353 – 1346سم$^{-1}$.

كذلك يكون للاستبدال -α تأثير ملحوظ على تدادات مجموعة النيترو . وبالنسبة لـ Brown و Haszeldine فإن الترددات تزداد تحت تأثير ذرة الكلورين -α وهي : 1575 ± 5سم$^{-1}$ و 1348 ± 6سم$^{-1}$ بينما تحت تأثير ذرتي كلورين فإنهما تستبدلان : 1587 ± 10سم$^{-1}$ و 1332 ± 5سم$^{-1}$.

وبالنسبة لـ Urbanski فإن شرائط مجموعة النيترو في مركبات النيترو الأليفاتية تحت تأثير رابطة الهيدروجين يمكن نقلها وتحويلها إلى ترددات أدنى :

بالنسبة للاهتزازات غير المتناسقة بواسطة : 12–2سم$^{-1}$.

وبالنسبة للاهتزازات المتناسقة بواسطة 30–42سم$^{-1}$.

وقد أصبحت مركبات النيترو العطرية موضوع الدراسات والبحوث للعديد من العلماء ومنهم : Francel و Lothrop و Randle و Whiffon ، Brown . أما Kross و Fassel بالاعتماد على دراساتهم وبحوثهم لما يتجاوز

30 مركب عطري توصلا إلى أنها تعطي ترددات الاهتزاز التالية لمجموعة النيترو : غير متناسق : في المذيبات غير القطبية مثل المواد الصلبة : 1523 ± 8سم$^{-1}$

1525 ± 10سم$^{-1}$

تناسق في المذيبات غير القطبية مثل المواد الصلبة : 1344 ± 7سم$^{-1}$

1339 ± 7سم$^{-1}$

وهذه الشرائط تنتقل وتتبدل تحت تأثير العديد من العوامل .

وبالنسبة لـ Brown ، Kross و Fassel و Conduit فإن التردد غير المتناسق ينخفض بشكل ملحوظ من Ca 1534سم$^{-1}$ (مثلاً إلى 1510سم$^{-1}$) تحت تأثير مانح (معطٍ) إلكتروني قوي مثل NH_2 . وقد صنف Conduit الترددات غير المتناسقة وذلك حسب عدد مجموعات النيترو :

أحادي النيترو 1509 – 1540سم$^{-1}$.

ثاني النيترو 1539 – 1552سم$^{-1}$.

ثلاثي النيترو 1554 – 1567سم$^{-1}$.

إن الاختلاف والتعارض الوحيد في العلاقة المتبادلة المذكورة أعلاه يَنشأ عندما يحتوي مركب ثاني النترو على مجموعات مانحة للإلكترونات قوية (مثل NR_2) .

وقد شد Lippert الانتباه إلى حقيقة أن ترددات مجموعة النيترو يمكن لها أن تتبدل وتنتقل تحت تأثير المذيب . وتنخفض في المذيبات القطبية في الوقت الذي تزدادا فيه كثافتها . وهذا التأثير يكون قوياً بشكل خاص عندما يحتوي مكب النيترو على مجموعات قوية صادة للإلكترونات .

وهكذا فإن نترو ثاني ميثيل الأنيلين -p يعطي الروابط في Ccl_4 غير القطبي و Ccl_3CN القطبية بشكل قوي وذلك كما هو موضح أدناه :

	CCL_4	CCl_3CN
اهتزازات غير متناسقة	1506سم$^{-1}$	1332سم$^{-1}$.

إهتزازات متناسقة 1496سم$^{-1}$ 1320سم$^{-1}$.

وقد حاول Lippert شرح هذه الظاهرة بافتراض أن المذيب القطبي يعزز من استقرارية البنية الرنينية للمادة المذيبة .

$$(CH_3)_2\overset{+}{N}=\langle\ \rangle=\overset{+}{N}(O^-)_2$$

الزيادة في عدد جزيئات هذه البنية القطبية يؤدي إلى زيادة الشحنة السالبة للمجموعة المتلقية (المستقبلة) i.eNO_2 وبالتالي إلى انخفاض في التردد وارتفاع في كثافة الامتصاص .

وقد وجد عدد من العلماء أن ارتباط الروابط المضاعفة يقلل من تردد روابط NO_2 ، وقد أكد كل من Shechter و Shepherd Fieser ، Eckstien، Kraczkewicz ، T.Urbanski و Wojnowska أن هذا أقر وأكد Bellamy بأنه في مركبات بولي نترو عندما تبقى مجموعة نترو واحد متحدة المستوى (واقعة في مستوى واحد) بينما يكون الآخر ملتو (ليس في مستوى واحد) بالنسبة للحلقة تحت تأثير الإعاقة التجسمية ، فإن درجة الترابط (الرابطة العطرية) تنخفض وتظهر روابط ذات ترددات عالية جديدة .

وقد وجد Frank و Hörman و Scheibe أن اهتزازات NO_2 غير المتناسقة يمكن لها أن تنتقل باتجاه الترددات الدنيا تحت تأثير الترابط في المركبات العطرية . وقد فحصوا موادهم في بروميد البوتاسيوم . كما تم فحص عدد من مركبات النيترو العطرية في المحاليل المخففة من قبل T.Urbanski و Dabrowska . وقد وجدوا أنه عندما تم وضع مجموعة النيترو في موقع بارا مع الأخذ بعين الاعتبار مجموعة أخرى فإن أشكال الإطالة (المرونة) المتناسقة تكون ذات تردد منخفض أكثر مما عليه في موقع meta . وهذا بسبب الترابط القوي للمواد المستبدلة مع الحلقة :

CH_3O — N — O — O

أعطت كذلك مجموعة النيترو في موقع النيترو في موقع أورثو تردد أعلى ، وهكذا فعلى سبيل المثال في حالة o ، m و p نترو أنيسول كانت الترددات 1352، 1347 و 1341سم$^{-1}$. وفي حالة m و -p نتروفينول كانت الترددات 1349 و1339سم$^{-1}$.

وقد لوحظ أن تردد مجموعة النيترو في نترو فينول -o قد انخفض إلى 1320سم$^{-1}$ كنتيجة للترابط (الرباط) الهيدروجين بين مجموعة النيترو والفينوليك :

وقد أشار Bellamy أنه يمكن حدوث ذروة مضاعفة وذلك إذا اتصلت روابط الهيدروجين بمجموعة النيترو . والتأثيرات التجسمية للمواد المستبدلة من

H — O — O — N — O

تردد اهتزازات مجموعة النيترو -p وذلك كما هو موضح من قبل perret و Holleck الجدول 24 .

TABLE 24

Substances	Asymmetrical vibrations, cm^{-1}	Position of the nitro group
sym-Trinitrobenzene	1558	*o*- and *p*-
Picryl chloride	1550 1560	*p*- *o*-
Picryl iodide	1543 1558	*p*- *o*-

وقد شرح العلماء أن التأثير التجسمي القوي على مجموعة النيترو -o المنتجة بواسطة الهالوجين وخاصة اليودين ، يتطابق على التأثير الحثي لمجموعات النيترو -o وبالتالي يحدث الانخفاض في تردد اهتزازات مجموعة النيترو -p .

وينطبق هذا مع ملاحظة Zhdanove Golder اللذين وجدا أن الرابطة C-N في موقع بارا في كلوريد البكريل تقصر تنخفض بشكل ملحوظ (1.38 A°) وبهذا تقارب قيمة الرابطة المضاعفة . إن الروابط المتوضعة في موقع أورثو C-N هي من الطول العادي (1.46 A°) .

وفي حالة ، 2،4،6 حمض ثلاثي نترو البنزويك ، يبقى تردد كل مجموعات النيترو على حالهِ (1553سم$^{-1}$) . إلا أن ، وجود مجموعات النيترو يزيد من تردد C=O لمجموعة الكربوكسيلك إلى 1733سم$^{-1}$ (مقارنة مع 1698سم$^{-1}$ في حمض البنزويك) . وبالنسبة لـ Perret و Holleck ، يعود سبب هذا إلى الانحراف عن المستوى لاهتزازات مجموعة الكربوكسيلك والذي يحدث تحت تأثير مجموعة النيترو .

وقد جرت داسة مكثفة للطيف الامتصاصي فوق الأحمر لمركبات النيترو من قبل Halik Pristera و Castelli و Fredericks والروابط التالية هي تلك المتاحة في التحريات والداسات البنيوية لمكبات النيترو غير المعروفة وخلطاتهم (الجدول 25) .

TABLE 25

SPECTRAL CHARACTERISTICS OF MONO-, DI- AND TRINITRO COMPOUNDS

Nitro compounds	Bands, cm^{-1}
o-Mononitro containing any one of the following groups *ortho* to the nitro: CH_3, C_2H_5, CHO, NH_2, COOH	787–781
p-Mononitro containing the same group as above *para* to the nitro	1111
m-Dinitro containing the following additional group: CH_3, C_2H_5, OH, $NH-NH_2$, COOH, CHO, OCH_3, CH_3NH, C_2H_5NH, NO_2 (trinitro) in sym-trinitro compounds	930–922* 939–909
m-Dinitro containing other additional groups *ortho* to the nitro	840–836
sym-Trinitro which have the additional groups: CH_3, C_2H_5, OH, OCH_3, OC_2H_5, COOH, NH	1081*

* These bands are the most important for diagnostic purposes.

ج . الرنين المغناطيسي النووي واختبار أشعة X لمركبات النيترو

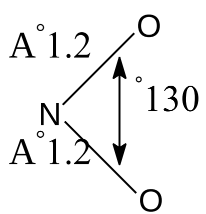
إن التطبيق الأساسي لعلم الطيف الرنين المغناطيسي النووي على الكيمياء العضوية يشتمل على دراسة انتقالات وتبدلات البروتون (نعني به الانتقال والتبدل الكيماوي للبروتون) وترددات البروتون العطري للبنزين المستبدل تقع بين 2.0 و3.5 وذلك حسب عدد وطبيعة المواد المستبدلة . وقد اختبر كل من Corio وDaily عدداً من مركبات البنزين الأحادية المستبدلة ، وقد وجد أن تردد البروتون للبنزين هو 2.73 . ويكون التردد في نترو البنزين لبروتونات meta وpara منخفضة وذلك بواسطة أرقام من نفس الترتيب (−0.30 و −0.42) بينما بروتونات أورثو تكون ذات تردد منخفض جداً (−0.97) .

وقد لوحظ وجود ظاهرة أخرى مشابهة مع COOH ، COCL ، $COOCH_3$ و CCL_3 بينما CN تقلل التردد بـ 0.30 وذلك بشكل متساوي في المواقع الثلاثة -o ، -m ، -p . قام كل من Schmidt ، Brown ، D.Williams باختبار وفحص النين المغناطيسي لـ ^{14}N في ثلاثة مكبات نترو عطرية وهي : نترو البنزين ، حمض نترو البنزويك ، كلوريد ثاني نترو البنزويل .

في المركبات الثلاثة تلاحظ الذروة ^{14}N . وفي كل حالة لم تكن الذروة واسعة كما هي عليه في الأيون NO_2^- وبشكل ملحوظ تكون أوسع مما عليه في الأيون NO_3^- . يحدث الاتساع في العرض في مجموعات النيترو (وحتى أنه تكون أعرض في الأيون NO_2^-) وهذا العض يكون دليلاً ومؤشراً عن اللاتناظر الكهربائي الكبير عند الذرة ^{14}N في هذه المجموعات .

والتبدلات والانتقالات المقاسة تتراوح من milligauss 195 في محلول إيثير لـ $(NO_2)_2C_6H_3COCL$ إلى 230 ميليغاوس (milligauss) في $C_6H_5NO_2$ في مجال يبلغ 10.700غاوس (NH_4^+ كمقياس ومعيار) gauss (غَاوْس : هي وحدة الحث المغناطيسي : 1ماكسويل للسهم^3) .

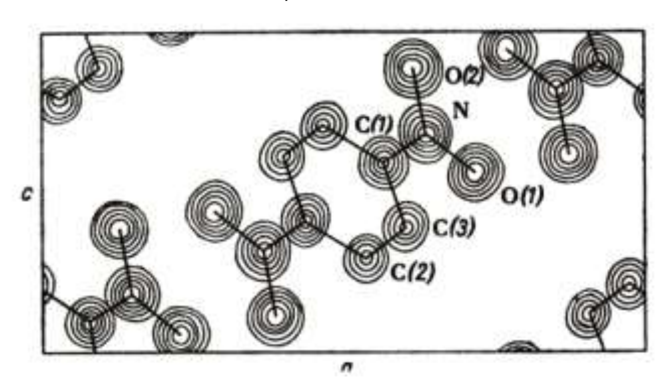
كما تشير اختبارات أشعة X أن لمجموعة النيترو بنية مستوية أو قريبة من المستوية وبأن مسافات الذرة وزوايا الرابطة في مجموعة النيترو لثاني نترو البنزين هي :



والزاوية N-O للعديد من المركبات تتراوح من 125° إلى 134° وكذلك المسافات بين ذرات النيتروجين والأكسجين والتي تتراوح من 1.17 إلى 1.30 A° .

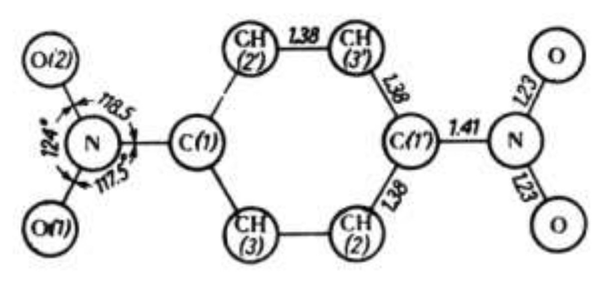
والشكل العام البنيوي لثاني نترو البنزين P كان من أهم الأمور التي تم فحصها في الداسات التي جرت حول بنية وتركيب المركبات العطية بواسطة أشعة X .

ومن بين أولئك الذين قاموا بهذا البحث والدراسة نذكر Hertel ، Bannerjee و King James و Herrocks وقد قامت المجموعة الأخية بتحديد البنية والتركيب بواسطة سلسلة ذات بعدين ، إلا أنه بسبب محدودية الدقة المستحصل عليها من خلال التقنية المستخدمة آنذاك فإن النموذج الذي تم الحصول عليه لم يكن واضحاً تماماً ، حيث أن الجزيء لم يكن مستوياً ، وحلقة البنزين قد دُمرت (خُربت) وروابط N-O تختلف وتتفاوت في الطول . ولم يتم التوصل إلى نموذج محدد إلا عندما قام Llewellyn بإجراء دراساته وبحوثه والتي طبعها في عام 1947 وفيها طُبق تركيب (تصنيع) Fourrier الكامل ذو الأبعاد الثلاثة .



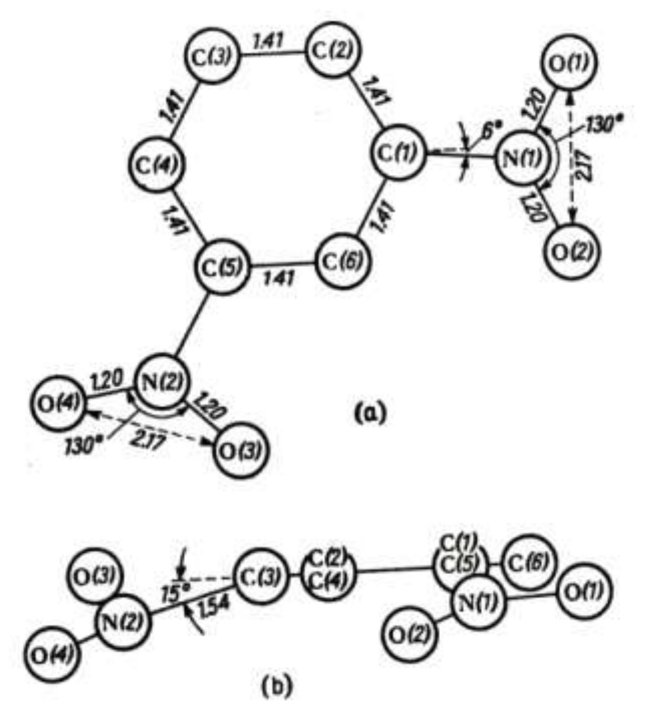
الشكل 44

يوضح الشكل (44) مدى الدقة في تحديد طول الرابطة حيث وصل إلى ± 0.02A° وبلغت دقة الزوايا ± 2° . وقد أُثبت أن الجزيء يكون مستوياً تماماً مع حلقة البنزين غير المخربة ، وبأن أطوال رابطة N-O تكون متساوية



الشكل 45

تم تحديد بنية وتركيب ثاني نترو البنزين m- بواسطة تحليل أشعة X والذي قام به Archer وذلك بالاعتماد على تحليل Fourrier . وقد أثبت هذا العالم أن حلقة البنزين تكون على شكل حلقة سداسية منتظمة بجوانب تبلغ 1.41 A°.



الشكل 46

إن روابط C-N لا تتوضع في مستوى الحلقة بل تصنع زاوية معها تبلغ 15° . يبلغ طول الرابطة C-N 1.54 A° . وقد وجد أن المسافة N-O تبلغ 1.20 A° والمسافة بين ذرات الأكسجين في مجموعة النيترو هي 2.17 A° . وبنية ثاني نترو البنزين -m كما بينها Archer موضحة بشكل بياني في الشكل (46).

كما أن بنى وتراكيب المركبات الأبسط الحاوية على مجموعة النيترو مثل : NO_2 ، N_2O_4 ، HNO_3 و NO_2^+ قد دست سابقاً . إن المسافات N-O الخاصة بنتوميثان هي 1.21 A° وزاوية الرابطة تبلغ 127° (Brockway ، Beach ، Pauling و Rogowski).

2 . الخواص الكيماوية لمركبات النيترو :

آ . المركبات النيترو الأولية والثانوية والثالثية :

إن الميزات الكيماوية لمركبات النيترو الأولية والثانوية تختلف بشكل ملحوظ عن ميزات مركبات النيترو الثالثية . ويعزى السبب إلى وجود ذات هيدروجين فعالة ونشيطة في أول مركبين . يظهر الاختلاف بشكل واضح عندما تعالج مركبات النيترو بالقلويات ، ومنذ فترة طويلة تعود إلى 872 لاحظ Meyer (48،48أ) أن بعض مركبات نترو بارافين كانت ذوابة في محاليل هيدروكسيد الصوديوم . وفي عام 1888 اقترح Micheal و Nef أن الملح المتشكل في العملية كان واحداً من الصيغ المتماثلة التركيب الكيماوي والذي يطلق عليه : صيغة aci أو إيزو – النيترو (Ia) .

$$R.CH_2NO_2 \rightleftharpoons R.CH{=}N\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow OH}$$

I Ia

كما تم تقديم دليلاً تجريبي واختباري عند وجود صيغ -aci . وفي عام 1895 وجد Holleman أن نترو فينيل نترو ميثان -m يعطي ملح أصفر والذي تحت تأثي حمض هيدوكلويك قد تحول بشكل أولي إلى مادة صفراء ذات موصلية كهربائية عالية .

بعد مرور بعض الوقت تغير المنتج إلى مادة عديمة اللون وبدون أن تظهر أية موصلية كهربائية . والبنية aci تحولت إلى مادة صفراء بينما بنية الحمض الزائف تحولت إلى مادة عديمة اللون .

وقد أثبت هذه الملاحظة Hantzch و Schultze في عام 1896 مع فينيل نتروميثان إن صيغة aci لفينيل نتروميثان هي منتج بلوري وتبلغ درجة انصهاره 84 C ° . وتُشحن بشكل تلقائي إلى صيغة سائلة عادية . تختلف الصيغ aci عن الصيغ العادية من حيث أنها تتحول إلى اللون الأحمر المائل للبني مع كلوريد الحديديك . وتسلك نترو بارافينات الثانوية مسلكاً مشابهاً :

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R}\!>CHNO_2 \rightleftharpoons \genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R}\!>C{=}\overset{+}{N}\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O^-}{\searrow OH}$$

II II a

وهكذا يمكن كتابة أنيون aci-form لنترو بارافين بطريقتين إما III a أو bIII.

III a IIIb

إلا أن هذه البنى والتراكيب كانت موضع شك لفترة طويلة . وقد أعطى كل من Kuhn و Alberecht دلائل قوية انتقادية لهذه البنى في عام 1927 . فقد أثبتوا أن نتروبوتان -D و L-2 الفعالة والنشيطة بصرياً يمكن أن تتحول إلى أملاح الصوديوم الفعالية بصرياً ومن ثم يعاد توليدها بدون مراسمة كاملة (المراسمة هي إزالة الفاعلية البصرية) . وهذا ما أكده Shriner و Young اللذين وجدا أن نترو الأوكتان -2 يتصرف بشكل ماثل . وبشكل لاحق فإن البنى والتراكيب aI و aII بالنسبة للصيغ aci والبنى aIII و bIII بالنسبة لأنيون

IV

aci تبدو وكأنها مستثناة لأنها لا تتطابق مع الأشكال العامة غير المتماثلة . وإن كانت صحيحة فإن مركبات النيترو المعاد توليدها يجب أن تكون عديمة الفاعلية البصرية . حاول كل من Shriner و Young شح هذا السلوك لنترو بارافين

بواسطة توضيح البنية العادية للأنيون المستقر بواسطة الاتحاد مع المذيب مثل : إيثانول ، وذلك من خلال رابطة الهيدروجين IV

وقد أكد هذا ما اكتشفه Ray و Palinchak اللذين قاما بتحليل 9- نتو -2- بنزويل فلورين مع brucine ، وملح brucine يحتوي على كحول التبلور ويمكن تمثيله بالصيغة V :

V

R, R', C, N, O, O, H, OC_2H_5, (H — Brucine) +

وقد بدت نظرية "الأنيون المتماثل الذوابة" كأنها مقبولة ومسموح بها . إلا أنه في عام 1947 أوضح Kornblum أن عدم الاكتمال الظاهر في المراسمة (إزالة الفاعلية البصرية) كان بسبب التعديل غير الكامل وكذلك بسبب وجود شوائب نشيطة وفعالة بصرياً في مركبات النيترو المستخدمة . وقد وجد أن التعادل الكامل لمركبات النيترو النقية يؤدي دوماً إلى مراسمة كاملة وتامة . وأكد هذا أيضاً Theilacker و Wendtland . والنتائج التي توصل إليها Kornblum والعالمين المذكورين أعلاه تدعم وبشكل واضح الصيغة aI و aII

وبشكل عام من المسموح به الآن أن نترو بارافين الأولية والثانوية تتواجد في الصيغ العادية و aci وبأنه هناك نوع من التوازن بينهم . يمكن تمييز الصيغتين عن بعضهما البعض ، انطلاقاً من حقيقة أن الصيغة aci تمتص البرومين وتعطي تفاعلاً بلون مميز مع كلوريد الحديديك . إن ثابت التوازن يعتمد على المذيب المستخدم وبشكل أساسي على قاعدتيه . وهكذا فإن نترو فينيل نترو ميثان -p يحتوي على 0.18% من صيغة aci في كحول الإيثيل ، 0.76% و 16% في كحول الميثيل المائي والبيريدين .

وبالطبع فإن مركبات النيترو الثالثية لا تخضع لتحول متماثل التركيب الكيماوي ومن المتوقع أن تكون مقاومة للقلويات ، وعلى الرغم من هذا فإن مركبات النيترو العطرية ومركبات بولي النيترو بشكل خاص تكون حساسة وسريعة التأثر بالقلويات وتخضع للانتقال والتحول عندما تعالج معهم (بهم) فمثلاً ثلاثي نترو البنزين -sym وكذلك ثلاثي نترو التولوين -α عندما يتفاعلان مع هيدروكسيد البوتاسيوم في محلول الميثيل يشكلان منتجات إضافة قاتمة. وتحت شوط وظروف معينة تتجزأ مجموعة النيترو لتشكل مركبات جزيئية عالية . ومشتقات نيترو البنزين عندما تغلى مع هيدروكسيد الصوديوم في محلول كحول الميثل تختزل إلى مركبات أزوكسي azoxy ومشتقات النيترو للتولوين ضمن هذه الظروف والشروط تتأكسد إلى مشتقات نترو لـ stillbene

وقد دلت الدراسات الكريومترية والسبكتروغرافية التي قام بها كل من Gillespie و Brand و Horning و Thornley لمركبات النيترو أنه في محاليل حمض الكبريت تتصرف مركبات النيترو الأحادية كأسس ضعيفة وهكذا يتبين لنا من المقاييس الكريومترية أن نتروميثان في 100% من محلول حمض الكبريت يتأين بنسبة 20 % ونترو البنزين بنسبة 40 % يكون نترو البنزين أساساً وقاعدة أقوى من نترو الميثان . واللون الأصفر الشاحب لنترو البنزين أو نترو تولوين -p يصبح أكثر كثافة وذلك عندما يذوب المركب في حمض الكبريت . بينما تكون محاليل نترو الميثان ونترو بارافين الأخرى عديمة اللون.

ويعود سبب اللون الأصفر لمركبات النيترو العطرية إلى البنية الأيونية الحاوية على حلقة quinonoid كذلك تتفاعل مركبات النيترو الأولية والثانوية مع الحموض بينما تظهر المركبات الثالثية مقاومة لا بأس بها للحموض . ومركبات النيترو الأولية عندما تتفاعل مع حمض النيتروز تعطي حموض نتروليك (VI) . والتفاعل الذي يؤدي إلى تشكل حموض نتروليك قد ذكره لأول مرة V.Meyer وتتشكل المركبات بمعالجة aci-forms (البارافينات الأولية مع $NaNO_2$ وتتبع

NaOH ONa NaONO NO ONa

بتحميض لكامل الكتلة وبالنسبة لـ Veibel يمكن تمثيل آلية التفاعل بواسطة المنهج المتعدد المراحل التالي :

ملح الصوديوم لمركب نترو -aci

ملح عديم اللون

ملح أحمر

(4)

VI

منتج عديم اللون

وحموض النيتروليك عندما تتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم تعطي لوناً بنياً مائلاً للون الأحمر ، ويستخدم التفاعل من أجل اكتشاف نترو بارافينات الأولية . تتشكل نترو بارافين الثانوية من نترولات المزيفة Pseudonitoles مع حمض النيتريك .

وكان V.Meyer ثانية هو أول من وصف التفاعل . وكما في تشكل حموض النيتروليك ، هنا أيضاً aci-form لمركب النيترو الثانوي هي التي تشترك وتساهم

في التفاعل . تتفاعل مع نتيت الصوديوم لتعطي مركباً يعطي أو يشكل بعد التحميض نترول المزيف Pseudonitrole .

وبالنسبة لـ Veible فإن تشكل Pseudonitrol يمكن شحه بواسطة سلسلة التفاعلات التالية :

$$R'R''CHNO_2 \xrightarrow{NaOH} R'R''C{=}N(ONa){\rightarrow}O \xrightarrow{NaONO} R'R''C(NO)N(ONa)_2{\rightarrow}O \xrightarrow{H^{\oplus}} R'R''C(NO)(NO_2)$$

VII (5)

ومركبات Pseudonitrole هي منتجات بلورية عديمة اللون ، وهي تتواجد كـ dimers ، إلا أنها عندما تكون مصهورة أو في حالة محاليل فإنها تتحول إلى اللون الأزق ومن المحتمل أن تتواجد كـ monomere . يستفاد من التفاعل من أجل الكشف عن مركبات النيترو الثانوية . إن تسخين نترو بارافينات الأولية مع حمض الكبريت يفوق 50 % يؤدي إلى إنتاج حموض هيدروكساميك (IX) . وقد حصل Bamberger من فينيل نترو ميثان على حمض بنز هيدروكساميك :

$C_6H_5C(OH){=}NOH$

وشرح آلية تفاعل الأيسومرة كالتالي :

$$R.CH_2NO_2 \longrightarrow R.CH(OH)(NO) \longrightarrow R.C(OH){=}NOH$$

VIII IX

ويتشكل مركب هيدروكسي نتروزو أزرق اللون (VIII) كمنتج متوسط غير مستقر . وقد وجد كل من T.Urbanski و T.Urbanski و Gurzyñska أن الأيسومرة تتم تحت تأثير بلا ماء حكض الخل أو الكيتين بوجود عامل أساسي

مثل أسيتات الصوديوم أو البيريدين .في بعض الحالات يتحلمه حمض هيدروكساميك ليشكل هيدروكسيل أمين ، وقد استفاد من التفاعل Turski من أجل الأمينة المباشرة لهيدروكربونات العطرية . وقد استخدمت نترو بارافينات الأولية مكان هيدروكسيل أمين واستخدم حمض الكبريت ووسيط مثل : V_2O_5.

وعندما يعالج ملح من aci-form لنترو بارافين الأولي والثانوي مع الحمض فإنه يتفكك ناشراً أوكسيد النيتروز ومعطياً ألدهيد أو كيتون :

$$2RCH{=}N(\rightarrow O)OH \longrightarrow 2RCOH + N_2O + H_2O \qquad (7a)$$

$$2\ RR'C{=}N(\rightarrow O)OH \longrightarrow 2\ RR'C{=}O + N_2O + H_2O \qquad (6b)$$

تم اكتشاف التفاعل من قبل NeF وتفحصه بعد ذلك Nametkin و Johnson و Degering , والصفة المميزة لمركبات النيترو الأولية والثانوية هي قدرتها على الإضافة على الألدهيدات في وسط قاعدي ضعيف لتشكل نترو كحولات (X،XI) ويضاف فورم الألداهيد بشكل خاص بسهولة بالغة :

$$RCH_2NO_2 + 2CH_2O \xrightarrow{OH^-} R-C(CH_2OH)_2-NO_2 \qquad (8a)$$

$$RR'CHNO_2 + CH_2O \xrightarrow{OH^-} RR'C(CH_2OH)(NO_2) \qquad (8b)$$

وقد تستخدم نترو كحولات X و XI كمواد بداية من أجل تصنيع استيات حمض النتريك التي تمتلك ميزات انفجارية . وبوجود الأمينات الأولية والثانوية أو الأمونيا يؤدي التفاعل إلى تشكل أمينو نترو الكحول XII .

XII

$$R-C(NO_2)(CH_2N(R')(R''))(CH_2OH)$$

عندما $R' = H$ (في حالة الأمينات الأولية) فإن المنتج قد يتفاعل مع فورم الألداهيد ليشكل رباعي هيدرو −1 ، 3− حلقة أوكسازين 3-oxazin ring . وعند استخدم الأمونيا ($R' = R'' = H$) فإن نفس الحلقات قد تتشكل (T.Ubánskietal، J.N.Jones ، Hirst) . وكل مركبات النيترو حتى الرباعية منها والتي لا تحتوي على ذرات هيدوجين فعالة تتفاعل مع كاشف غريغنارد وهكذا بالنسبة لـ Gilman و Fothergill فإن نترو البنزين يتفاعل في تفاعل zerevitino كما لو أنه يحتوي على ذرتي هيدروجين فعالة . وقد أثبتت دراسات Gilman و Fothergill الإضافة أن مجموعة النيترو نفسها تعطي تفاعل zerenitino حتى عندما لا يحتوي المركب على أي هيدروجين مثل : رباعي نترو ميثان ، بنتا برومو نترو البنزين ..إلخ.

وبالنسبة لرأي العديد من العلماء مثل : Moureu Bewad و Kharasch و Reinmuth فإن كاشف غريغنارد قد يتفاعل مع مجموعات النيترو مختزلة إياها إلى مجموعات أمينو وهيدروكسي أمينو (NHOH) . إلا أن هذه ليست الوحيدة التي يتفاعل فيها كاشف غريغنارد مع مركبات النيترو العطرية وهكذا أثبت Severin أن sym- ثلاثي نترو البنزين يتفاعل مع بروميد ألكيل المغنيزيوم ليشكل ناتج ترسيبي مائل للصفة لمنتج الإضافة والذي مع حمض الخل المائي يعطي بلورات عديمة اللون من 1،3،5 ثلاثي ألكيل ، 2،4،6 ثلاثي نترو هكسان الحلقي :

$$\text{cyclohexane ring: R (top), } O_2N \text{ and } NO_2 \text{ (upper left/right), R and R (lower left/right), } NO_2 \text{ (bottom)}$$

$R = C_2H_5$ °276 بدرجة انصهار

$R = C_4H_9$ °258 بدرجة انصهار

ب . مركبات النيترو الحلقية غير المتجانسة

ليس لمركبات النيترو الحلقية غير المتجانسة أهمية عملية في تقنية الإنفجارات إما لأن المواد الأولية تكون غالية جداً أو لأنه من الصعب تقديم مجموعة النيترو إليهم فمثلاً البيريدين ونظائره ، وهو المركب الحلقي غير المتجانس الأكثر سهولة في الحصول عليه ، يتم نترجته بصعوبة كبيرة وعوامل النترجة القوية تعطي 3– نترو البيريدين ولكن فقط بمردود ضعيف مثلاً (6%).

وعندما تتم نترجة البيريدين بالحالة الغازية بثاني أكسيد النتروجين في درجة حرارة تبلغ 115–120°م فإنه يعطي 3– نترو البيريدين (Shorygin و Topchiyev) بنفس المردود . ويمكن نترجة ألكيل البيريدين (البكولينات Picolines وخاصة Lutidines) بسهولة كبيرة وذلك كما أوضح plazek يسهل تقديم مجموعة النيترو بشكل كبير لوجود مجموعة هيدروكسيل في حلقة البيريدين فمثلاً 3– هيدروكسي البيريدين يمكن نترجته إلى 2نترو –3– هيدروكسي البيريدين بمردود جيد plazek و Rodewald . وقد تتم نترجته إلى مشتق ثاني النيترو ومن هذا يمكن الحصول على 3،5 ثاني البيريدينplazek . وقد أوضح مؤخراً كل من denHertog و Over hoff أن N- أكسيد البيريدين يمكن نترجته بسهولة بمزيج من حمض النتريك وحمض الكبريت ويتشكل نتوالبيريدين –4 بمردود جيد يصل إلى 81 % . وهناك مركب حلقي آخر غي متجانس يستحصل عليه وبكميات ملحوظة وهو نترات – كوينولين في حلقة

متماثلة الحلقات . وتتصرف Indoles وكاربازول بنفس الطريقة . ولم تجد مشتقات النيترو لهذه المركبات تطبيقاً عملياً بعد ، وتم الحصول على مشتقات ثاني النيترو الثيوفين والتي ذكرها steinkof مؤخراً إلا أن Blatt وأتباعه قد اتبعوا طريقة أكثر نقاوة وذلك عن طريق نترجة 2− و 3− نترو ثيوفين في خلطاتبلا ماء حمض النتريك والخل .

حسب طيقة ومنهج Steinkopf ، وقد تم الحصول على مردود جيد من 2،4 ثاني نتروثيوفين بدرجة انصهار (49−50°م) . وفي حالة نترجة 3− نترو ثيوفين تتشكل كذلك نسبة أصغر من 2،5 ثاني نترو ثيوفين بدرجة انصهار 78− 82°م .

إن قدرة المواد على أن تكون منترجة تعتمد على عوامل عدة والتي تختبر تأثيرهم على نشاط وفعالية المركبات . فمثلاً ، بنتادين الحلقي C_5H_6 يمكن نترجته بسهولة بنترات الإيثيل Thiele . شرح Titov هذه الحقيقة باقتراح يقول أن هيدروكربون بشكل بسهولة الأنيون $C_5H_5^-$ والذي يمتلك قدرة كامنة عالية π . وعلى النقيض من ذلك فإن الفيروسين Ferrocene $(C_5H_5)_2Fe$ يمكن نترجته ولكن بصعوبة ، ويمكن شرح هذا عن طيق تشكل الكايتون $(C_5H_5)_2Fe^+$ بفعالية مختزلة اتجاه عوامل حساسة للتركيز الالكتروني .

ج . مركبات النيترو كمتفجرات

من بين مركبات النيترو الأليفاتية تم اكتشاف نترو ميثان مؤخراً كمادة انفجارية ، ورباعي نترو الميثان ليس مادة انفجارية إلا أنه يشكل مادة انفجارية عندما يمزج مع مواد قابلة للاحتراق .

ويمتلك رباعي نترو ميثان هنا ميزة حامل الأكسجين . مشتقات النيترو للمركبات العطرية كمواد انفجارية لها أهمية عملية كبيرة ، وغالباً ما تعتبر فقط مركبات النيترو كمركبات تمتلك ميزات وخواص انفجارية والتي تحتوي على الأقل

مجموعتي نترو متصلة بحلقة بنزين واحدة . إلا أن Berthelot قد لاحظ أن وجود حتى مجموعة نترو واحدة يعتبر كافياً لزيادة سهولة التفكك الحراري للمركب العطري وكان هذا الاكتشاف في عام 1887 . وأكد هذا لاحقاً Datla و Chatterjee و Condit و Haynor وذلك عندما درس درجة حرارة التفكك الحراري لمركبات النيترو ، وعلى الرغم من ذلك فإن من بين مركبات النيترو العطرية هناك فقط المركبات التي تمتلك ثلاثة أو أكثر من مجموعات النيترو من أجل حلقة بنزين واحدة (والبعض من هذه المركبات التي تمتلك فقط مجموعتي نترو) تظهر ميزات انفجارية ملحوظة وبشكل مميز ومن بين المركبات ذات مجموعتي النيترو ، هناك فقط ثاني نترو البنزين وثاني نترو التولوين اللذان يعتبران كمواد انفجارية بينما يكون ثاني نترو نفتالين ما بين المواد الانفجارية وغير الانفجارية . إن لثلاثي نترو نفتالين ميزات انفجارية مشابهة لتلك الخاصة بثاني نترو البنزين وذلك لان التناسب بين عدد مجموعة النيترو وذرات الكربون يكون نفسه تقريباً بالنسبة لكلا المركبين ، ولهذا السبب فإن مركبات النيترو الأحادية سوف تذكر وتدرس فقط من وجهة نظر استخدامها كمواد وسيطة من أجل تحضير منتجات منترجة بشكل عالي . كما تظهر مركبات النيترو الانفجارية درجة عالية من الاستقرار الكيماوي ولا تخضع لأي تغيير خلال عملية التخزين ، وهي تختلف عن غيها من المتفجرات بامتلاكها حساسية منخفضة للصدمة والاحتكاك . يستحصل على مركبات النيترو العطرية من المركبات العطرية المطابقة وذلك بإتباع طرق نترجة كلاسيكية تستخدم خلطات من حموض الكبريت والنتريك . وهذه الطرق سوف ندرسها بالتفصيل في فصول لاحقة .

الفصل السادس

مركبات النيترو العطرية

1 . فاعلية مجموعة النيترو

تشكل مركبات النيترو العطرية ونعني بها المركبات الثلاثية مجموعة منفصلة من المركبات وتختلف عن مشتقات النيترو الأليفاتية في عدد من النواحي ولهذا السبب فإنها تستدعي اهتمامً خاصاً .

إن اتصال مجموعات النيترو بالحلقة العطية يؤثر على مفاعليتها فمثلاً تكون مجموعات النيترو في موقع أورثو وبارا فعالة ونشيطة ويمكن لواحدة منها استبدالها بسهولة نسبياً .

وتكون مجموعات النيترو فقط في موقع ميتا مستقرة . وهكذا فإن واحدة من مجموعات النيترو في ثلاثي نترو تولوين غير المتماثل (أيسومرات TNT يمكن استبدالها بسهولة) . وهذا هو التعاقب في قاعدة الاستبدال ، حيث توجه مجموعة النيترو مجموعة داخلة جديدة باتجاه موقع ميتا .

وإن كان في المركب العطري مجموعتي نترو – أي مجموعتي توجيه -ميتا في موقعين مختلفين أورثو وبارا فإن المنهج يجب أن يكون غي مستق . وقد تصبح مجموعة النيترو متنقلة تحت تأثير عدد كبير من المواد المستبدلة في نفس الحلقة . وقد لاحظ Körner و Contardi التفاعل التالي في عام 1914 .

NO_2 ، CL ، CL ، NO_2 —— الكحولي NH_3 ——> NH_2 ، CL ، CL ، NO_2

كما لاحظ Peters و Rowe و Stead حدوث تفاعل مماثل ، مترافقاً بحلمهة كتفاعل جانبي .

NO_2 CL CL CL CL NO_2 — NH_3 / الكحولي → NH_2 CL CL CL CL NO_2 + OH CL CL CL CL NO_2

بمردود 5٪

وقد قام Qvist وأتباعه بإنجاز عدد من التفاعلات حول انتقال مجموعة NO_2 (3،4،5) .

NO_2 CL CL NO_2 → $NHNH_2$ CL CL NO_2 ; كمية متكافئة / زيادة → CL CL NO_2

وبوجود زيادة من الهيدرازين تحدث عملية إزالة نترجة وربما يكون السبب هو التأثير المختزِل لهذا الكاشف ، يتحلمه بنتا كلورو نترو البنزين (وهو مادة مبيدة معروفة جيدا) ليشكل بنتا كلورو فينول أو الإيثرات المشتقة منه .

(4)

CL CL CL CL CL NO_2 + C_2H_5OH + KOH —80°م (7 د) / CH_2COCH_3→ CL CL CL CL CL O_2H_5 + KNO_2 + H_2O

بنتا كلورو فينول

يبلغ المردود من التفاعل حوالي 50 % ويمكن استخدامه من أجل التحليل الكمي لبنتا كلورو البنزين وذلك بواسطة تحديد كمية KNO_2 المنفصلة (Ackermannetal) . وحول انتقالية مجموعات النيترو انظر كذلك Loudon و Robson .

يمكن استبدال مجموعات النيترو بالكلورين والبرومين وذلك بالاعتماد على المفعول والتأثير القاسي لبنتا كلوريد الفوسفور (Ganguly) أو الكلورين والبرومين .

يمكن استبدال مجموعة النيترو القريبة من ذرات الكلورين في موقع أورثو وميتا بالفلورين وذلك عند التسخين بفلوريد البوتاسيوم عند الدرجة 147°م .

NO2 / CL CL CL CL —KF→ F / CL CL CL CL

يبلغ مردود التفاعل 10% وقد يزداد إلى 37 % بواسطة التسخين في محلول ثاني ميثيل فورماميد (Finger و Kruze) . وعند حدوث التفاعل الشديد مع الكواشف الأساسية القاعدية . (هيدروكسيد الصوديوم أو كحوليت الصوديوم) تتوضع مجموعة النيترو بشكل متناظر في موقع ميتا بالنسبة لمجموعات النيترو الأخرى وبالتالي المجموعات ذات الفاعَلية المنخفضة نسبياً ، وقد تستبدل كذلك فمثلاً يمكن الحصول على 3،5 ثاني نيترو الفينول أو الإيثيرات المشتقة عنه من ثلاثي نترو البنزين -sym ، ويمكن ملاحظة مثال هام عن استبدال مجموعة النيترو في موقع ميتا بذرة البرومين في حالة مشتقات البيريدين (Koenigs و Gerdes و Sirot)

C_2H_5O / O_2N / N / OC_2H_5 / NO_2 —HBr, حمض الخل 100°م→ C_2H_5 / Br / N / OC_2H_5 / Br (6)

كـذلك تكـون مجموعـة النتـو فـي 4 نتـرو بيريـدين -N الأكسـيد متنقلـة جـداً (Hertoy den و Combé) وتظهـر مجموعـة النيتـرو نفسـها مفاعليـة خاصـة والتي لا تعتب مقتصرة على التعرض للاختزال أو لتشكل منتجات إضـافة . وهكذا فقد أوضـح Bacher أنـه فـي حـالات معينـة يمكـن لمجموعـة النيتـرو الأليفاتيـة أن تتفاعـل مـع عامـل ميثلـة مطـابق مثـل ديـأزو ميثـان ، وعلـى سـبيل المثـال عنـدما bisnitromethane ميثيل السلفونيل يتفاعل مع ديأزو ميثان فإنـه يشكل كمنتج بللوري والذي وجد بأنـه يكون أوكسيم (IV) ويتشكل بشكل تلقائي فورم الألدهيد وبدون شك من مجموعة الميثيلين لديأزو ميثان .

وقد شرح Bacher التفاعل مع افتراض الآلية التالية :

$$(CH_3SO_2)_2CH\overset{+}{N}-\overset{-}{O} + \overset{-}{C}H_2-N\equiv\overset{+}{N} \longrightarrow$$

(I)

$$\left[(CH_3SO_2)_2CH-\underset{\downarrow O}{\overset{CH_2-N\equiv\overset{+}{N}}{N}}-\overset{-}{O}\right] \xrightarrow{-N_2} (CH_3SO_2)_2CH-\underset{\downarrow O}{N}\overset{CH_2}{\frown}O$$

(II) (III)

$$\longrightarrow CH_2O + (CH_3SO_2)_2CH-NO \;\downarrow\; (CH_3SO_2)_2CH=NOH$$

(IV)

إن الملاحظة التي تقول أن مجموعة النيترو ذات الصفة الألفاتية في جزيء عطري يمكن لها أن تتفاعل مع ديأزو ميثان قد أكدها وبرهن عليها Edward بالنسبة لنترو أنثرون والذي يتفاعل مع ديأزو ميثان ليشكل أوكسيم أنثراكوينون (VI) :

O, OH_2N_2, O, (8), H, NO_2, (V), (VI), NOH

وبالرجوع لرأي ذلك العالم فإن مركب النيترو العطري المطابق مثل : 4 نترو 1− نفتول (VII) عندما يتفاعل مع ديأزو ميثان فإنه لايشكل فقط إيثر الميثيل VII بل كذلك أوكسيم الكوينون (IX) بمردود ضئيل (16 %) .

كذلك تكون مجموعة النيترو في 4− نترو البيريدين -N الأوكسيد متنقلاً جداً (den Hertog و Combé) وتظهر مجموعة النيترو نفسها فعالية خاصة ليست مقتصة على تعريفها للاختزال أو إلى تشكل منتجات إضافة . وهكذا قام Backer بإيضاح :

OH, CH_2N_2, OCH_3, +, O, NO_2, NO_2, NOH

(VII) (VIII) (IX)

من هذه الأمثلة يمكن الاستنتاج أن ديأزو ميثان سوف يتفاعل مع مركبات النيترو هذه التي تحتوي على ذرة هيدروجين نشيطة وفعالة ، وللأهمية يجب أن نذكر في هذا السياق ما قام به deBoer . يمكن لمجموعة النيترو أن تشترك في

تشكيل النيتروجين الحلقي غير المتجانس الحاوي على حلقات فعلى سبيل المثال هناك واحدة من الطرق المعروفة جيداً من أجل تحضير مشتقات فينازين وتتألف هذه الطريقة من تسخين المشتقات لـ 2− نترو −2َ أمينو ثاني فينيل الأمين عند درجة حرارة مرتفعة (Kehrmann) .

ص : 195

(10)

إن تحضير مشتقات فينازين وأكسيد فينازين يعتمد على تكثيف مركبات النيترو العطرية مع الأمينات العطرية في وسط قلوي (هيدروكسيد الصوديوم) وقد أورده لأول مرة Wohl في 1901 وكان ذو ميزات وخواص مشابهة .

وعند الدرجة 140°م يتشكل الفينازين وأكسيده بينما يستحصل على الفينازين فقط عند الدرجة 160°م . ومردود التفاعل غير هام تم تطوير التفاعل وآليته بشكل جزئي من قبل العديد من العلماء الروس (Pushkareva و Agibalova، Chernetski ، Kipryanov ، Serebrianyi وآخـــــرون و Abramona و Postovski .

ومن المهم الإشارة إلى ضرورة ملاحظة المثال عن Cyclization من خلال مجموعة النيترو حيث يشار إلى تفاعل تحضير فينا ثريدين (Muth و Eller و Folmer) .

CH_2COOCH_3 ، NO_2 — 1.NaOH / 2.HCL — COOH ، N → O

(13)

Zn / +HCL

إن الاختزال المعروف لمجموعتي النيترو إلى مجموعة آزو كسي وذلك عن طريق التأثير بالقلوي القوي على مركبات النيترو (ص183) يمكن أن يعطي مردوداً من مركبات آزوكسي الحلقية وذلك حسب رأي Knueppel .

وهناك مثال آخر عن Cyclization بواسطة مجموعة النيترو والذي يشار إليه بأن مجموعة النيترو تنفصل كجزيء من حمض النيتروز Turpin و Angeletti و Brambilla مثال :

CH_3 ، NH_2 ، O_2N ، CH_3 — HNO_2

CH_3 ، OH ، O_2N ، CH_3 → CH_3 ، O ، CH_3

$+ HNO_2$

أكسيد ثاني ميثيل ثاني فينيلين

وقد أعطى Kenner وأتباعه مثالاً عن تخفيض وتصغير مجموعة النيترو ويتألف من أكسدة مشتقات 2،6 الثنائية الاستبدال disubstituted لـ p نتروفينول وذلك بواسطة رباعي أسيتات الرصاص في درجة حرارة الغرفة وذلك لتشكل مشتقات بنزو كوينون -p وبمردود جيد .

$$\text{R}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2) \xrightarrow[\text{CH}_3\text{COOH}]{(\text{CH}_3)\text{COOR})_4\text{pb}} \text{R}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2 \qquad (15)$$

[R هي ألكيل]

ويمكن تمييز فاعلية مجموعة النيترو بواسطة سهولة اختزالها ، وبفضل هذه الميزة فإنه يمكن استخدام المركبات العطرية (مثل نترو البنزين) كعوامل أكسدة في تفاعل Skraup المعروف .

2 . تأثير مجموعات النيترو على فاعلية ذرات الهيدروجين والتفاعلات النووية الإستبدالية

في الحقيقة إن مجموعة النيترو عبارة عن مجموعة توجين ميتا ويمكن إيضاحها بواسطة التأثير التحريضي الذي يُسببه الكترونها (I) .

(I)

وعملياً فإن الاستبدال أورثو يحدث وإلى أقل حد ممكن مع الاستبدال ميتا وذلك بالنظر لمجموعة النيترو ، ويكون لمجموعة النيترو تأثير ملحوظ على ميزات كل جزيئات المركب العطري ، فمثلاً :

نظراً لوجود مجموعة النيترو فإن نترو البنزين لا يشارك في تفاعل Friedel-craft وفاعلية ذرة الكلورين التي يسببها وجود مجموعة النيترو في موقع أورثو وبارا يمكن تمثيله بواسطة الرسم البياني التالي الذي يعتمد على التأثير التحريضي :

CL

NO_2

N

O O

a 1

ويمكن لذرة الهالوجين في موقع أورثو وبارا أن تخضع وبسهولة لاستبدال نووي nucleophilic وكلما كانت القدرة على الاستقطاب عالية للهالوجين ، كلما كان من السهل دخولها في تفاعلات الاستبدال والإحلال ، لذلك فإن القاعدة العامة تقول أن الذرات ذات الهالوجين الأخف تكون أكثر فعالية لا يمكن إتباعها والاعتماد عليها هنا . فمثلاً يحدث تفاعل الهالوجين لـ 4.2 ثاني نترو البنزين مع ألكيل أنيلين -N في محلول نترو البنزين بسرعة عالية جداً في حالة البرومين وبسرعة منخفضة في حالة الفلورين بكلمات أخرى ، تتفاوت الفاعلية حسب النظام التالي : Br > Cl > F

X NHR R

NO_2 + N

NO_2 NO_2 NO_2

(16)

وقد اعتبر هذا المثال مؤخراً واحداً من أكثر الأمثلة المطابقة للاستبدال (الإحلال) النووي إلا أنه هناك العديد من الاستثناءات لهذه القاعدة . وبالنسبة لـ Beckwith ، Miller و Leahy فإن نسب ومعدلات الإحلال النووي للهالوجين 2،4 ثاني نترو البنزين مع ميثوكسيد الصوديوم أو نترو فينات -p الصوديوم بالنسبة لـ Cl ، Br والمشتقات I يمكن إيضاحها وشرحها بواسطة الأرقام 2880 ، 1 ، 20690 ، 0.154 .

إلا أن هذا النظام قد يتغير كنتيجة للتبدلات في العامل النووي والمذيب . وهكذا فقد لاحظ Hammond و Parks أن نسبة ومعدل تفاعل هالوجين −2،4 ثاني نترو البنزين مع الانيلين في إيثانول يكون أعلى مع الفلورين ومنخفضاً مع الكلوين : F > Br > cl . وعندما يستخدم ميثيل الأنيلين -N في محلول نترو البنزين فإن الترتيب يكون Br > cl > F وذلك كما ذك أعلاه (Fierens و Halleux) . يمكن كذلك لدرجة الحرارة أن تؤثر على نسبة ومعدل هذا الإحلال النووي وتغيّر معدل ونسبة تفاعل الهالوجينات المختلفة وقد لاحظ كل من Brieux و Deulofen . ملاحظة هامة تقول أن تغيرات درجة الحرارة قد تؤثر على معدل التفاعل للهالوجينات المتعددة ، وهكذا فإن هالوجين 2,4 ثاني نترو البنزين يتفاعل مع piperidine عند نسب يمكن ترتيبها حسب التالي :

Br > Cl >I at 75°C
Br > I > Cl at 100°C

وهذا سوف يوضح التفاوت بين بيانات ومعطيات العديد من العلماء قام Brewin و Turner) و Sandin و Liskrar بفحص واختبار معدل ونسبة التفاعل مع piperidine في البنزين . إن درجة حرارة المحلول المغلي في البنزين تكون في النطاق الذي يحدث فيه تغير وتبدل في ترتيب ونظام الفاعلية . وقد أكد مؤخراً Plazek وPlazek و Talik أن مفاعلية الهالوجينات في مشتقات النيترو من البيريدين تكون أعلى مما هي عليه في مشتقات البنزين المماثلة .

وهكذا فإنه عندما يتم تعريض فقط 0.5% من كلورو 2,4 ثاني نترو البنزين عند الدرجة 20° م لاستبدال للكلورين بمجموعة أمينو فإن الرقم يصل إلى 98.3 % بالنسبة لـ 2– كلورو –3،5– ثاني نترو البيريدين .

وفي الماء بعد مرور 5 ساعات من الغليان تم تسجيل الأرقام التالية الخاصة بالنسبة المتفاعلة :

1.0 % من كلورو –2–4 ثاني نترو البنزين .

26.2 % من كلورو –2،4،6 ثلاثي نترو البنزين .

98.4 % من 2– كلورو 3–5 ثاني نترو البيريدين .

99.7% من 2– برومو –3،5 ثاني نترو البيريدين .

وقد اقترح Bundall و Randall آلية مكونة من مرحلتين وتشتمل على تفاعل نووي لعملية تشكل مركب معقد وسطي شبه مستق وذلك حسب التمثيل البياني التالي :

$$\text{X-C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 + C_6H_5NHCH_3 \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} [\text{complex: } N(CH_3)(C_6H_5)(H), X, =N^+(O^-)_2] \xrightarrow{K_2} N(CH_3)(C_6H_5)\text{-}C_6H_3(NO_2)_2$$

$$[\text{complex: } N(C_6H_5)(H), X, NO_2, =N^+(O^-)_2] \longrightarrow N(CH_3)(C_6H_5)\text{-}C_6H_3(NO_2)_2 + HX \quad (17)$$

وقد وجد أن بعض الأسس (مثل : اسيتات البوتاسيوم الكحولية) تحفز التفاعل عندا تكون X = F ولكنها لا تفعل ذلك عندما X = cl .

ويقترح Bunnett و Randall المعادلة والموازنة التالية من أجل نسبة ومعدل التفاعل K .

$$\mathbf{K} = \frac{K_1k_2 + K_1K_3(B)}{K_{-1} + K_2 + K_3\,(B)}$$

درس S.D.Ross تفاعل الإحلال النووي في الأنظمة والتراكيب العطية وذلك بفحص واختبار معدل ونسبة تفاعل كلورو –2،4 ثاني نترو البنزين مع n- بوتيل الأمين ومع OH^- في ماء دوكسان (50 / 50) .

وتقترح النتائج التي تم التوصل إليها إلى أن التفاعل مع الأمين يحفز وينشط بواسطة أيونات كل من n- بوتيل أمين OH^- . قام كل من Plazek و L.Kuczyñski بفحص واختبار المفاعلية اتجاه أمونيا ذرات البرومين في o- و m- و p- برومو نترو البنزين ، وتكون ذرة البرومين في موقع أوثو بالنسبة لمجموعة النيترو الأكثر فعالية ونشاطاً بينما تكون ذرة البرومين في موقع ميتا الأقل فعالية . إلا أنه بوجود وسيط النحاس ($CUSO_4.5H_2O$) لا يكون هناك أي اختلاف بين فاعلية ذرات ميتا و بارا البرومين ، وتبقى ذرة البرومين في موقع أورثو الأكثر فاعلية بوجود الوسيط .

وقد توصل Hawthorne لنتيجة مشابهة عند تفحص واختبار معدل تفاعل o- و p- كلورو نترو البنزين مع ببريدين piperidine . يستمر إحلال واستبدال ذرة الكلورين من مركب أورثو بواسطة الببريدين عند الدرجة 116°م أسرع بمقدار 80 ٪ عن التفاعل المماثل لمركب بارا . كذلك لاحظ أن استبدال D بـ H في مجموعة الأمينو في nucleophile (piperidine) لا يغير هذه النسب والمعدلات من التفاعل .

ومؤخراً وجد Reinheimer أن رقم الأملاح له تأثير ملحوظ على معدل ونسبة التفاعل لكلورو –2،4 ثاني نترو البنزين مع ميثوكسيد الصوديوم وذلك

لتعطـي 2،4 ثـاني نتـرو الأنيسـول . وهكـذا فـإن أمـلاح الليثيـوم تبطـئ التفاعـل ولا تغير أملاح الصوديوم من معدل التفاعل بينما تزيد أمـلاح البوتاسيوم معدل ونسبة التفاعل ، تـم إيضـاح وشـح هـذه النتـائج بالاعتمـاد علـى الاقتـران الزوجـي الأيـوني لأيونات Na^+ و OCH_3^- في المحلول .

وإضافة M^+ آخر من الملح المضاف سوف تؤثر على التوازن .

$$M^{+} + OCH_3^{+} \rightleftharpoons M^{+}\text{-}OCH_3$$

إن مجموعـة الكربوكسيل لثلاثـي نتـرو البنزؤيك تكـون متنقلـة كذلك ويمكـن لهـا أن تتحـرر بسـهولة كـ CO_2 ، وذلك ببساطـة بواسطـة التسـخين والحقيقة التـي تقـول أن مجموعـة النيتـرو المرتبطـة بحلقـة عطريـة تزيـد مـن فاعليـة ذرات الهيـدروجين لمجموعة الميثيل يمكن شرحها بواسطة التأثير التحريضـي الذي يقوي ويعزز تـأثي التـرابط (الاقتـران) الزائـد لجـزيء التولـوين ، وبالاعتمـاد علـى فكـرة ومبـدأ الاقتـران الزائد فإن الحالة المتأنية للتولوين يمكن كتابتها حسب التالي :

(II) (III) (IV)

وهذا سوف يشرح عدداً من تفاعلات مجموعة الميثيل في مشتقات النيتـرو مـن للتولوين وخاصـة في ثلاثـي نتـرو التولـوين فعلـى سبيل المثـال يمكـن لفـورم الألدهيد أن يضـاف بشكل نسبي بسهولة إلى مجموعـة الميثيل لثلاثـي نتـرو التولـوين، مؤديـاً بذلك لتشكل مشتق ثلاثي النترو لكحول فينيل الإيثل .

تتفاعل مجموعـة الميثيل في نتـرو التولـوين مـع بنزالألدهيد بسـهولة من التولـوين نفسـه ، معطيـاً المشـتقات المرافقـة لــ stilbene . كـذلك يتفاعـل أحـادي وثنـائي وثلاثـي نتـرو التولـوين مـع -p نتروزو ثـاني ميثيل الأنيللين ليشـكل الأنيـل المرافـق ،

ومثل هذا المنتج لا يستحصل عليه في حالة التولوين (Sachs و Kempf) . كذلك تتفاعل مجموعة الميثيل من 2،4 ثاني نترو التولوين مع أكسيد -N البيريدين بوجود اليودين ليعطي 2،4 ثاني نترو بنز الألدهيد وقد وجد -Poray Koshits و Chizhevskaya أن ثاني وثلاثي نترو التولوين يتفاعل مع انهيدرايد فثاليك ليشكل مشتقات النيترو لبنزيليدين فثاليد benzylidenephthalide .

ص 201

وأحادي نترو التولوين لا يكون معرضاً لمثل هذا التفاعل ، والمركبات المستحصل عليها تكون منتجات بلورية ، وقد يستفاد منها من أجل تحديد وتعيين المركبات الثنائية والثلاثية النيترو الحاوية على مجموعة الميثيل .

وعند التسخين بمحلول مائي من NaOH فإن مشتقات benzylidene phthalide تتحلمه لتشكل حموض كيتونية Keto acids .

$O_2N-C_6H_3(NO_2)-CH_2-CO-C_6H_4-COOH$

كذلك يتفاعل 2–4 ثاني نترو التولوين مع البيريدين واليودين ليعطي 2،4 يوديد ثاني نترو بنزيل البيريدينوم وعند غلي مشتقات النيترو للتولوين مع هيدوكسيد الصوديوم ، تتأكسد مجموعتهم من الميثيل بسهولة مشكلة مجموعة الميثين ومشتقات النيترو من الـ Stilbene .

ويجب أن نشي هنا إلى التفاعلات المطابقة للمركبات النيترو العطرية مع مجموعة واحدة أو أكثر من مجموعات النيترو بدون إغفال التفاعل مع سلفيت

الصوديوم . وهنا تستبدل واحدة من مجموعات النيترو بمجموعة سلفونيك (ويتشكل نترات الصوديوم) :

$$C_6H_4(NO_2)_2 + Na_2SO_3 \longrightarrow C_6H_4(SO_3Na)(NO_2) + NaNO_2 \quad (18)$$

يحدث التفاعل بسهولة بشكل خاص مع مجموعات النيترو تلك المتوضعة في موقع o و p وبكلمات أخرى مع مجموعات النيترو المتنقلة ، وبالنسبة لمجموعات النيترو ميتا فإنها تتفاعل بسهولة أقل وتتطلب درجة حرارة أعلى . كذلك تتفاعل مشتقات النيترو للبنزين ذات النظائر العالية مع اثنين أو ثلاثة من مجموعات النيترو (مثل المشتقات الثنائية والثلاثية النيترو لـ–m الزايلين) بسهولة أقل بينما ثلاثي نترو ميستللين لا يتفاعل مع سلفيت الصوديوم والتفاعل ذو أهمية عملية كبيرة وقد ذكر بالتفصيل في أماكن مختلفة . من المعروف جيداً أن وجود مجموعات النيترو في الأمينات العطية يجعل عملية الديأزة أكثر صعوبة ، إن وجود مجموعات النيترو في مركبات ديأزونيوم يسهل وبشكل ملحوظ الاقتران ليعطي مركبات الآزو وعلى سبيل المثال يقترن ملح ديأزونيوم لبكراميد بسهولة مع الميستللين .

ومجموعة النيترو المتصلة بالحلقة العطرية قد تنشط وتحفز الحلقة ، وبسبب هذا فإن الحلقة العطرية المستبدلة – النيترو يمكن لها أن تشترك في التفاعلات التي تبقى فيها عادة فعالة بشكل أكثر أو أقل ويجب ذكر التفاعلات Nucleophilic لمركبات النيترو هنا أولاً ، حيث تدخل مركبات النيترو وخاصة المشتقات المنترجة بشكل عالي إلى داخل تفاعلات إلى داخل تفاعلات nucleophilic . إن تفاعلات مركبات هالوجين النيترو العطرية مع الأسس (ص453) وكذلك إضافة ميثوكسليت البوتاسيوم على sym- ثلاثي نترو البنزين سوف يؤدي إلى تشكل مشتقات الأنيسول وهذا ما سوف ندرسه لاحقاً . كذلك فإن

تفاعلات إضافة مماثلة لميثوكسليت البوتاسيوم إلى ثلاثي نترو التولوين وثلاثي نترو الأنيسول معروفة ومشهوة جداً . وهذه التفاعلات قد درسها بالتفصيل Meiseheiner . ولتأكيد مثل هذا التفسير للتفاعل ، من خلال حقيقة مفادها أنه في تفاعل إيثوكسليت البوتاسيوم مع ثلاثي نترو الأنيسول يتم الحصول على نفس المنتج الملون بلون غامق وقاتم (I) بينما يتفاعل ميثوكسليت البوتاسيوم مع ثلاثي نترو فينيتول .

OCH_3 ، O_2N ، NO_2 ، C_2H_5OK ، CH_3O ، OC_2H_5 ، CH_3OK ، N ، O ، OK

(I)

وعند معالجة منتج الإضافة (I) بحمض الكبريت المخفف حصل Meisenjeimer على مزيج حاوي على ثلاثي نترو فينول . وقد أكد Jackson و Earle وبرهنا على نتائج Meisenheimer الخاصة بتحضير المنتج ، تفحص Hammick و Foster الطيف الامتصاصي فوق الأحمر للمنتجات المستحصل عليها بواسطة كلا الطريقتين ، والطيف المرئي قام بفحصه واختباره Foster ، وقد وُجد أن كلا الطيفين يكونا متطابقتين في كل حالة . وأكد هذا Gitis و Glaz وجهة نظر Meisenheimer . وقد وجدا أن الطيف للأشعة فوق البنفسجية لمنتج الإضافة الناتج عن تفاعل إيثوكسليت البوتاسيوم مع ثلاثي نترو الأنيسول كان مطابقاً مع طيف منتج الإضافة لميثوكسليت البوتاسيوم وثلاثي نترو الفينيتول . وقد أظهر كلا المنتجين حداً أعظمياً امتصاصياً عند 485μ m . كذلك وجد نفس العالم أن تسخين المنتج بهيدوكسيد البوتاسيوم يؤدي إلى تشكل بكرات البوتاسيوم حسب المنهج التالي :

وعند درجة الحرارة المنخفضة يحدث التفاعل بدون حلمهة كاملة لمجموعة الإيثر ، ويتشكل إيثر الإيثيل لحمض البكريك .

(b20)

عندما تتحلمه منتجات التفاعل ذات الكحوليت العالي مع ثلاثي نترو الأنيسول ، تتشكل إيثرات ذات كحول عالي ، وبالنسبة للعلماء يعتب هذا طريقة ملائمة من أجل تحضي إيثرات أعلى من حمض البكريك إن حركية وآلية تفاعل Meisenheimer قد دسها Caldin و Ainscough اللذان استفادا من تفاعلات إضافة إيثوكسليت الصوديوم إلى ثلاثي نتو الأنيسول ، ثلاثي نترو البنزين وثلاثي نتسرو التولوين . وباستخدام درجات حرارة تتراوح من 70°م إلى

100°م كانا قادرين على تخفيض واختزال معدل التفاعل إلى قيمة ممكن قياسها ، وعند معالجة منتج الإضافة بحمض الأستيك عند درجة حرارة تتراوح من 50°م إلى 80°م حصلوا على منتج بداية . وهكذا تم البرهنة على أن التفاعل قابل للعكس كما هو الحال عليه في حالة ثلاثي نترو الأنيسول (TNA)

$$TNA + OC_2H_5^- \rightleftharpoons [TNA,OC_2H_5^-] \longleftrightarrow [TNA^-,OC_2H_5] \quad (21)$$

(II) **منتج الإضافة**

وقد اعتبر العلماء أن منتج الإضافة يمكن أن يتواجد كمركب معقد والذي يحدث فيه انتقال للشحنة بينما تكون بنية منتج الإضافة الحقيقي هي : (III)

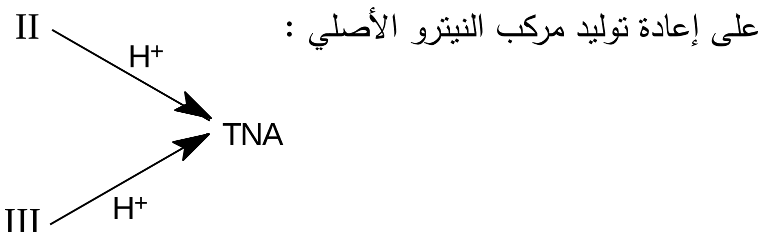
H_3CO OC_2H_5 O_2N NO_2 NO_2 (III)

إن تفاعل تشكل منتج (II) يكون سريعاً بينما يكون تفاعل المنتج (III) بطيئاً :

$$TNA + OC_2H_5^- \xrightleftharpoons{\text{"سريع"}} (II)$$

$$(II) \xrightarrow{\text{"بطيء"}} (III)$$

وعند معالجة كلا المنتجين (II) و (III) مع حمض الخل كان العلماء قادين على إعادة توليد مركب النيترو الأصلي :



ومنتجات النموذج III المستحصل عليها من مركبات النيترو الأخرى والمتنوعة . كما أن أكسدة مركبات النيترو فينول هو مثال آخر عن تفاعل nucleophilic

وهكذا فإن m- ثاني نترو البنزين و sgm- ثلاثي نترو البنزين قد تمت أكسدتها في وسط قلوي وذلك عندما تغلى مع محلول سيانو حديديك البوتاسيوم (Hepp) .

$$C_6H_4(NO_2)_2 \xrightarrow[10\%\ NaOH]{K_3Fe(CN)_6} \text{OH-}C_6H_3(NO_2)_2 + \text{OH-}C_6H_3(NO_2)_2 \quad (23)$$

$$C_6H_3(NO_2)_3 \xrightarrow[\text{محلول } Na_2CO_3 \text{ المخفف}]{K_3Fe(CN)_6} \text{OH-}C_6H_2(NO_2)_3 \quad (24)$$

لا يحدث التفاعل مع نترو البنزين ، كما أن أكسدة نترو البنزين إلى نترو فينول o- (مع كميات ضئيلة من الأيسوم p-) عندما يمزج مع هيدوكسيد الصوديوم الجاف ويسخن بشكل طفيف ، قد يكون مثالاً آخراً عن أكسدة مركبات النيترو بواسطة الاستبدال wohl] nucleophilic .

$$C_6H_5NO_2 \xrightarrow{NaOH} o\text{-}NO_2C_6H_4OH + p\text{-}NO_2C_6H_4OH \quad (25)$$

يصل المردود من نترو الفينول في هذه التفاعلات إلى 50 % من القيمة النظرية ، هناك ميزة خاصة بهذه التفاعلات وهي أن الاستبدال يحدث في موقع أوثو وبارا . ويتطابق هذا مع التفاعلات النووية بينما يمكن ملاحظة التأثي الموجه

ميتا لمجموعة النيترو (أي قاعدة الاستبدال التقليدية) عندما يحدث الاستبدال الحساس للتركيز الإلكتروني .

وهناك مثال آخر عن المعالجة بالهيدوكسيل لمجموعات النيترو وهو أن تشكل نتروفينول بواسطة التأثير على نترو البنزين بسلفات الحديدوز المائي بوجود بيروكسيد الهيدروجين بمردود يبلغ Ca 3% (كاشف Fenton) ، weiss وكذلك بواسطة التأثير الذي تقدمه الإشعاعات المؤينة للمحلول المائي (weiss و stein) .

من المعروف أن الـ Aromatic hydroxylation تحدث في الكائنات الحية البشرية والحيوانية ولذا فإنه من المهم معرفة التفاعل الحيوي للمركبات العطرية المتنوعة بما في ذلك الأدوية J.NSmith D.Robinson و R.T. williams .

CL, NO$_2$, + CN$^-$ → CL, H, CN, N$^+$, O$^-$, O$^-$ ⇌ CL, H, C ═ N$^-$, N$^+$, O$^-$, O → H$^+$

CL, C ─ O$^-$, N$^+$, O$^-$, O → CL, C ─ O$^-$, H, N, O$^-$, O → CL, C ═ O, O ═ N ─ O → H_2O

COOH + HNO_2 (26)

إن وجود مجموعة النيترو في الجزيء قد يؤدي أحياناً إلى مسلك غير عادي للتفاعل . وقد يؤخذ تفاعل Richter كمثال والذي يستحصل فيه على حمض برومو بنزويك -m وذلك بمفاعلة سيانيد البوتاسيوم مع -p نترو برومو البنزين

وبالمثل عند مفاعلة سيانيد البوتاسيوم مع -m نترو برومو البنزين ، يتشكل مزيج من حموض برومو البنزويك -o ، -p . وبالنسبة لـ Bunnett وأتباعه (50،50،49أ) فإن التفاعل من نموذج الاستبدال النووي كما تم تمثيله بواسطة المنهج السابق .

وقد أعطى Holleck و Perret التمثيل البياني التالي للإضافة النووية لأيون OH^+ أو CN^- إلى sgm- ثلاثي نترو البنزين في وسط قلوي ($X = OH^-$ أو CN^-) .

وبالنسبة لـ Angeli و Angelico ومؤخراً Meisenheimer (38) تتفاعل مركبات النيترو العطرية مع هيدوكسيل أمين لتشكل مشتقات أمينو نترو . وهكذا حصل Angeli على 1− نتو −4 نفتيل أمين من 1− نتو نفتالين .

NO_2 — NH_2OH → NO_2, NH_2 (27)

وفي حالة مشتقات النيترو للبنزين ، فإنه يجب أن يتواجد على الأقل مجموعتا نتـرو علـى الحلقـة . ونـورد هنـا أهـم هـذه التفـاعلات المطابقـة كمـا اقترحهـا Meiseheimer .

NO_2, NO_2 — NH_2OH → NH_2, NO_2, NO_2 + NO_2, NH_2, NO_2 (28)

NO_2, NO_2, NO_2 — NH_2OH → NH_2, NO_2, NO_2, NO_2 (28 أ)

وهنا تدخل مجموعة أمينو موقع أورثو وبارا وذلك بالنظر لمجموعات النيترو . كذلك يعتب تفاعل سلفنة مركبات بولي النيترو تفاعل استبدال نووي .

وما ندعوه بتفاعل Janovsky هو تفاعل مميز للعديد من مشتقات البنـزين المنترجة بشكل عالي . ومن المحتمل أن يحمل ميزة نووية وهو يتألف من معالجة محلـول مركـب النيتـرو الثنـائي أو الثلاثـي فـي الأسـيتون مـع محلـول مركـز مـن

هيدروكسيد البوتاسيوم والصوديوم (وعادة ما يكون بتركيز 30 %) . يتحول محلول الأسيتون إلى لون لامع وقد يظهر ألوان حمراء إلى بنفسجية وهذا يعتمد على مركب النيترو الموجود .

وهكذا حسب ما يؤكد Janovsky فإن m- ثاني نترو البنزين يقدم لون بنفسجي مائل للأحم و 2،4 ثاني نترو التولوين يعطي لوناً لأزق و 1،3 ثاني نترو نفتالين لون أحمر مائل للأزرق .

وقد أكد Bitto أن مركبات النيترو الثنائية والثلاثية تعطي تفاعلات ملونة مع عدد من الألداهيدات الأليفاتية والعطرية والكيتونات وذلك بوجود الألكيلات .

وهكذا يعطي m- ثاني نترو البنزين الألوان التالية :

مع pulegove أحمر برتقالي .

مع carvone زهري أزرق .

مع كافور (في محلول نترو البنزين) أحمر – بني .

مع ألدهيد البروبونيك بني غامق .

ولا يظهر تلون مع بعض الألدهيدات مثل : فورفورال وألدهيد سيناميك . وقد اقترح Biittó أن هذا التفاعل قد يستخدم من أجل تحديد وتعيين الألدهيدات والكيتونات .

وهكذا فإن مركبات النيترو مع عدد كبير من المواد المستبدلة مثل : ثلاثي نترو الميستلين لا تعطي أية تفاعلات تلون ، ومركبات مجموعة النيترو المتوضعة في مواقع 2،4 تقدم ألواناً تعتمد إلى حد ملحوظ على المادة المستبدلة في الموقع (1) ووجود مجموعة OH أو NH_2 يتدخل في تلون التفاعل ، ويبقى الوضع على حاله بعد أن تتم أستلة كلتا المجموعتين ، بينما تستمد ألكلة الفينول القدرة على إنتاج وتقديم تلون .

وجد Newlands و Fiwild عند تفحص واختبار الحد الأعظمي للطيف الامتصاصي للمحلول الملون المستحصل عليه مع مركبات ثاني النيترو المتعددة

أن بعضاً منها تقدم حدين أعظميين ، كما توصل T.Urbanski و Kutkiewicz إلى نتيجة مشابهة والجدول (26) السابق يوضح بعض النتائج المستحصل عليها .

TABLE 26

ABSORPTION SPECTRA OF COLOURED COMPOUNDS PRODUCED BY THE JANOVSKY REACTION

Compound	Colour	Absorption maxima mμ	Reference
m-Dinitrobenzene	violet	570–573	[60]
o-Dinitrobenzene	none		[60]
p-Dinitrobenzene	none		[60]
2,4-Dinitrotoluene	bluish-violet	570–575	[60]
3,5-Dinitrotoluene	reddish-violet	450–460 and 575	[60]
1,3,5-Trinitrobenzene	reddish-violet	562 and 573	[60]
1,2,3-Trinitrobenzene	reddish-violet	562	[60]
1,2,4-Trinitrobenzene	red	525	[60]
2,4,6-Trinitrotoluene	blood red	460 and 540	[60]
2,3,4-Trinitrotoluene	violet	550	[60]
2,4,5-Trinitrotoluene	yellow-green	425–430 and 630	[60]
1-Fluoro-2,4-dinitrobenzene	greenish-blue	430 and 550	[59]
1,3-Dichloro-4,6-dinitrobenzene	deep blue	640	[59]
2,4-Dinitrophenetole	reddish-violet	560	[59]
2,4-Dinitroaniline	red	560	[59]
2,4-Dinitrophenylamine	red	590	[59]
2,4-Dinitrophenylhydrazine	blood red	570	[59]

قام Abe بفحص نسبة ومعدل تطور اللون مع m– ثاني نترو البنزين في الأسيتون بوجود هيدروكسيد الصوديوم وذلك بفحص واختبار كثافة الرابطة 560mμ بمقابل الزمن . تحدث الكثافة العظمى بعد مرور 9 دقائق . وكلما كان التركيز لهيدروكسيد الصوديوم في المحلول كبيراً كلما تلاش اللون بسرعة ، وبالنسبة لـ Cone فإنه مما ينصح به استخدام بوتانون (كيتون إيثيل الميثل) بدلاً من الأسيتون لأن الأول يعطى لوناً أكثر استقراراً ويمكن استخدام التفاعل من أجل تحديد مقياس اللون لـ TNT في الهواء .

إن طبيعة تفاعل Janovsky اللوني لم يفهم بشكل كافي وقد كان Reitzenstein و Stamm أول من حاول إنشاء بنية المركبات المتشكلة . فقد

كانوا قادرين على عزل عن محلول الأسيتون منتجاً بني اللون (IV) ناتج عن تفاعل 1،2،4 كلورو ثاني نترو البنزين مع صيغة إينوليك من الأسيتون .

(IV)

ومؤخراً قام Gitis بعزل عدد من المنتجات الملونة المتشكلة بواسطة مركبات بولي النيترو مع الأسيتون بوجود هيدروكسيد الصوديوم وقد أوضح العلماء من أمثال : Reitzenstein و Stamm بأنه الإينول من الأسيتون الذي تفاعل مع مركب النيترو ، وقد تشكلت منتجات ذات استبدال نووي من النموذج الذي أوضحه Meisenheimer .

(V)

ويعتقد Gities أن المركبات من نموذج V هي المنتجات الرئيسية لتفاعل Janovsky .

والصيغة (V) ليست في وفاق مع وجهات النظر التي أوضحها العديد من العلماء حول بنية المنتجات الملونة المستحصل عليها بإضافة مواداً حاوية على مجموعة ميثيلين فعالة إلى مركبات عطرية منترجة بشكل عالي وذلك بدءاً من - m- ثاني نترو البنزين . وقد نشرت العديد من الدراسات حول هذا الموضوع

وقد بدؤوا من تفاعل Folin . Jaffé من أجل تحديد المقياس اللوني الكمي للكيتانين . يتألف هذا التفاعل من تطوير وتظهير اللون الأحمر وذلك عندما تعالج المحاليل الحاوية على الكريتانين بحمض البكريك المائي وبضع قطرات من القلوي في درجة الغرفة . العديد من المركبات (ولكن ليس الكل) مع مجموعة CH_2 الفعالة قادرة على إعطاء والقيام بهذا التفاعل .

وقد تم عزل الكثير من المركبات الحمراء اللون عن المحلول الأحمر المستحصل عليه من الكريتانين حمض البكريك والقلوي بتحميض المسحوق الأحمر تم العزل من قبل Greenwald و Gross وعند الغلي بالماء (Anslow و King) أو عند التسخين إلى درجة الحرارة 139°م تم تحويله إلى بكرات الكريتانين الصفراء العادية . وقد كان يعتبر أصلاً مماثلاً كيماوياً (أي يشاكل في التركيب والتفاعلات الكيماوية مركباً آخراً) للبكرات . ومؤخراً عن

طريق معالجة محاليل مائية من بكرات الكريتانين ذات تراكيب مختلفة بالكحول تم الحصول على عدة مركبات بللورية (Bollinger 67) وقد تم اقتراح الصيغة VI من أجل المماثل الكيماوي الأحمر لبكرات الكريتينين :

(VI)

ولأن المواد غير القاعدية قد تقدم تفاعلاً مماثلاً ، فقد اقترح Anslow وKing أن أنيون إينوليت للكريتينين يشكل رابطة تنسيقية مع ذرة نتروجين إيجابياً لمجموعة من مجموعات النيترو. وبنية المركب الذي أوضحوه هي كالتالي :

(VII)

وحسب آخر المقترحات Kimura فإن منتج التفاعل لحمض البكريك مع الكريتينين ليس منتج استبدال بل هو منتج إضافة VIII .

(VIII)

وبالأخذ بعين الاعتبار باقي المركبات الملونة الأخرى من ثاني نترو البنزين -m أو sym ثلاثي نترو البنزين ، فقد أُعتقد أن كاربانيون مركبات الميثيلين الفعالة والنشيطة يتكثف مع مركب النيترو من وجهة نظر استبدال نووي .

(IX) (X)

CL ، OH ، H = X

NO_2 ، H = Y

هذه الآلية اقترحها Ishidata و Sagakuchi . وقد تتطابق وتتفق الصيغة X مع النواتج الملونة لتفاعل Janovsky .

وقد أكد مؤخراً T.Urbanski أن المحلول الكحولي لـ m– ثاني نترو البنزين يتلون بلون زهري بنترو بارافين الأولي بوجود هيدروكسيد الصوديوم يكون اللون كثيفاً جداً وذلك عندما يستخدم نترو الميثان . ويظهر طيف المحلول حد أعظمياً من الامتصاص بالقرب من 550μ m .

يتشكل منتجات ملونة وذلك بسبب وجود مجموعة الميثيلين النشيطة والفعالة في نترو بارافينات الأولية . ولا تعطي نترو بارافينات الثانوية هذا التفاعل . يمكن استخدام التفاعل من أجل الكشف عن وجود نترو ميثان T.Urbanski و Kwiatkowska).

لايعطي 2،4 ثاني نترو تولوين هذا التفاعل ومركبات ثلاثي النيترو مثل - sym ثلاثي نترو البنزين و o- ثلاثي نترو التولوين تعطي كذلك تفاعل التلون ، إلا أن هذا الأمر يكون أقل مطابقة بينما تعطي مركبات ثلاثي النيترو لوناً مماثلاً مع NaOH الكحولي لوحده وبدون نترو بارافينات الأولية .

إن تفاعل الاستبدال النووي المذكور أعلاه يسمح بسهولة تشكل حلقة كوينويد quinoide .

وقد اختبر مشكلة ومسألة تشكل حلقة quinoide مؤخراً كل من Perret و Holleck وبالاعتماد على اختباراتهم فوق البنفسجية المطيافية (سبكتوسكوبي) وباستخدام التقنيات تحت الحمراء والمرئية واختباراتهم الاستقطابية توصل هذين العالمين إلى خلاصة مفادها أن المشتقات المستبدلة لـ sym- ثلاثي نترو البنزين تحتوي على قدرات مختلفة ومتعددة لتشكل بنية quinoide .

وثلاثي نترو البنزين هو من هذه المشتقات التي تتصرف بشكل استقطابي بنفس الطريقة التي يتبعهاsym- ثلاثي نترو البنزين وذلك لأن مجموعة الميثيل لا تشارك في تشكل بنية quinoid .

كما أن قدرة المركبات العطرية المنترجة بشكل عالي على تشكيل منتجات ملونة بلون غامق في الوسط القلوي يمكن الاستفادة منها من أجل المعايرة الحجمية لبعض الحموض الضعيفة بالأسس .

فمثلاً يكتسب ثلاثي نترو البنزين لوناً برتقالياً وأحمر عند درجة ph = 12.2 و 13.6 . استخدمت طريقة تشكل المركبات الملونة من قبل Brockmann و Meyer من أجل التحديد الكمي لمركبات بولي النيترو .

ينحل مركب النيترو الثنائي والثلاثي في إيثلين ثاني أمين ويعاير حجمياً بمقياس فرق الجهد بـ 0.1 N من محلول كولاميت الصوديوم Sodium Colamate . يتصرف مركب النيترو كحمض Lewis .

$$C_6H_4(NO_2)_2 + 2OR^- \longrightarrow \text{(}^-OON\text{=, H, OR, =NOO}^-\text{, H, OR)}$$

يتطلب m- ثاني نترو البنزين و α- ثلاثي نترو البنزين اثنين أو ثلاثة من المكافئات من كولاميت وحول تفاعل مركبات بولي النيترو مع ديأزو ميثان .

3 . التفاعلات الجذور الحرة

تمكّن مجموعات النيترو من حدوث التفاعلات الجذرية الحرة مع (بـ) الحلقات العطرية . وكما أوضحت اختبارات Fieser فإن مركبات النيترو العطرية يمكن مثيلتها عندما تتفاعل مع رباعي أسيتات الرصاص .

$$C_6H_3(NO_2)_3 \xrightarrow{(CH_3COO)_4pb} CH_3C_6H_2(NO_2)_3$$

(31)

(32)

تشتمل هذه التفاعلات على جذور حرة ، ويحرر رباعي أسيتات الرصاص جذر الميثيل الذي يتفاعل مع الجذر الحر العطري .والميزة الهامة هي أن مجموعة الميثيل الداخلة الجديدة تفترض موقع أورثو إلى مجموعة النيترو وهكذا يحدث استبدال وإحلال شبيه بالهجوم النووي . ومؤخراً وجد كل من Jackson و Waters أن مشتقات البنزين بشكل عالي مثل m- ثاني نترو البنزين أو 1،3،5 ثلاثي نترو البنزين تصبح مستقبلات هيدروجين homolytic عند درجات حرارة تصل إلى 80–100°م وخاصة بوجود الجذر 2– سيانو –2 البروبيل والذي يتشكل بواسطة التفكك الحراري لـ a ، á أزو -bis- إيزو بيوترو نتريل - a, á azo-bis-isobutyronitrile

$$(CH_3)_2C(CN)-N\equiv N-C(CN)(CH_3)_2$$

وبسبب هذا ، يمكن لأكريدان مثلاً أن يتحول تحت تأثير m- ثاني نترو البنزين أو 1،3،5 ثلاثي نترو البنزين إلى أكريدين بوجود الجذر المذكور أعلاه :

(33)

وبوجود 2 سيانو −2 بروبيل وباستخدام 0,72 مول من ثلاثي نترو البنزين يمكن الحصول على الأكريدين بمردود 64 % بينما وبدون الجذر يكون المردود فقط 4 % .

ويقترح هذا التفاعل أن الجذور الحرة يُمكن لها أن تكون عوامل مختزلة (Haines و Waters) وفي الواقع برهن Inamoto و Simamura مؤخراً على أن الجذر 2− سيانو −2−البروبيل يمكن أن يتفاعل مع نترو البنزين ليعطي كميات صبغية من o ، N ثاني (2−سيانو − 2 البروبيل) N- فينيل هيدروكسيل الأمين (I) .

$$C_6H_5-N(C(CH_3)_2CN)-O-C(CN)-(CH_3)_2$$

وهكذا فقد وُجد أن الجذر الحر يهاجم مجموعة النيترو مؤدياً بذلك إلى اختزال جزئي . وبعيداً عن هذا يتشكل كذلك الأسيتون . وقد وجد كل من Jackson وWaters و Watson أن جذر البنزيل الحر (المحض بواسطة الطريقة التي ذكرها Beckwith و Waters) في عام 1957 والذي يتألف من تسخين ثاني بيوتيل بيروكسيد مع التولوين إلى حد الغليان تحت جو من النيتروجين) .

يتفاعل مع 1،3،5 ثلاثي نترو البنزين ليشكل o ،N- ثاني بنزيل −3،5 ثاني نترو فينيل هيدروكسيل أمين (II) بمردود 28% . بالإضافة إلى هذا ، فقد تشكل بنزالدهيد على الرغم من أنه لم ينتج بغياب ثلاثي نترو البنزين .

$$C_6H_5CH_2-N(C_6H_3(NO_2)_2)-O-CH_2C_6H_5 \quad (II)$$

وكامل الموازنة تكون على الشكل التالي :

$$C_6H_3(NO_2)_3 + 4C_6H_5CH_2 \longrightarrow II + C_6H_5CHO + C_6H_5CH_3 \quad (34)$$

ومن المعادلة والموازنة المذكورة أعلاه يمكن لنا أن نستنتج أن مجموعة النيترو تدمر أربعة جذور حرة وهناك خلاصة أخرى مفادها أن الاختزال الكامل لمجموعة النيترو إلى مجموعة النيترو إلى مجموعة أمينو سوف يدمر ستة جذور حرة .

وقد اكتشف Eley و Parfitt أن a و á ثاني فينيل -B بكريل هيدرازيل (DPPH) (III) هو من أفضل أشباه الموصلات العضوية بانفراج طاقة تبلغ فقط 0.26 ev . والإلكترون المتنقل غالباً ما يترافق بتكافؤ حر على الذرة N .

N — N — (NO_2, NO_2, NO_2)

آ . التفاعل المثبط لمجموعات النيترو على عملية البلمرة (التضاعف) :

إن المثال الآخر عن التفاعل homolytic لمركبات النيترو مع الجذور الحرة هو تأثيرهم المانع على البلمرة الإضافية لمركبات الفينيل وخاصة بواسطة المركبات المنترجة بشكل عالي والتي تمتلك العديد من ميزات المنع والكبح . لاحظ هذه الميزة لمركبات النيترو Foord مع الأخذ بعين الاعتبار o- نترو فينول ،2،4 ثاني نترو الفينول ، حمض البكريك ، m- ثاني نترو البنزين ،2،4 ثاني نترو التولوين ،1،3،8 ثلاثي نترو نفتالين ،2،4 ثاني نترو الأنيلين والعديد من المركبات العطرية المنترجة بشكل عالي .

NO_2, NO_2, NO_2 —R.→ R, H, NO_2, NO_2, NO_2 —R.→

(I)

R — NO_2, NO_2, NO_2 + RH

(II)

ولاحقاً أكد price و Durham وجهة نظرهم حول منع البلمرة والتي بالنسبة إليهم تتألف من تفاعل جذري حر مناظر ومشابه لتفاعل الألكلة لثلاثي نترو البنزين الذي اكتشفه Fieser وأتباعه والذي درس مسبقاً . ويقترح price الآلية التالية للتفاعل مع افتراض أن الجزئيين I و II قد تشكلا من الجذر القابل للبلمرة R .

إلا أن Barelett وأتباعه قد برهنوا وبالدليل وبالاعتماد على دراسة حركية التفاعل أن منع البلمرة قد بدأ عند ذرة الأوكسجين من مجموعة النيترو . وإيقاف البلمرة يتألف من تشكل مركب النيترو (I) والإيثر (II) .

$$R^{\bullet} + Ar-N^{+}(=O)-O \longrightarrow Ar-N^{+}(-O^{-})-OR \quad (a\ 35)$$

$$Ar-N^{+}(-O^{-})-OR + R^{\bullet} \longrightarrow ArNO + ROR \quad (b\ 35)$$

وقد أعطى Bartlett و Kwart الأرقام التي تشير إلى ما يسمى بثوابت المنع والكبح في عملية بلمرة أسيتات الفينيل تحت تأثير العديد من المواد بشكل أساسي مركبات النيترو :

TABLE 27

INHIBITION CONSTANTS IN THE POLYMERIZATION OF VINYL ACETATE AT 45°C

Inhibitor	Z_1 (initial inhibition constant)
Nitrobenzene	38
p-Nitrotoluene	40
Dinitrodurene	2.5
o-Dinitrobenzene	96
m-Dinitrobenzene	105
p-Dinitrobenzene	267
sym-Trinitrobenzene	890
Sulphur	470

وبواسطة الاختبارات الحديثة التي قام بها Ihrig و Wong والتي استخدم فيها العلماء مشتقات نترو ثاني الفينيل الفعالة والنشيطة بصرياً من أجل دراسة آلية التفاعل ، يتم البرهنة والتأكيد على المنهج الثاني أي الهجوم على الجذر النامي بواسطة مجموعة النيترو .

ومؤخراً تفحص كل من Inamoto و Simamura التفاعل المتبادل لجذور 1- سيانو 1-ميثيل الإيثيل والعديد من مركبات النيترو الأخرى (نترو البنزين ، m ثاني نترو البنزين ، نترو ميثان ، رباعي نترو ميثان) كما درس Bevington و Ghanem تأثيرات حمض البكريك m - ثاني نترو البنزين على البلمرة الجذرية الحساسة للسيترين . وقد ثبت أن حمض البكريك هو كابح غير كافي ، بينما وجد أن m- ثاني نترو البنزين هو معوّق و مثبط بلمرة . وباستخدام specimens ^{14}c-labelled لمركبات النيترو ، حدد العلماء كميات مركبات النيترو المندمجة في البولمير ، وقد وجد أن الرقم الوسطي لجزيئات المثبط لكل جزيء بولمير يبلغ 0.5–0.7 وبالاعتماد على هذه التجارب وتجارب كل من Inamoto و Sinamura و Beington و Ghanem فقد تم اقتراح أن التفاعل المتبادل لجذر البولمير مع m- ثاني نترو البنزين هو التالي :

$$C_6H_4(NO_2)_2 + PHCH_2\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}}H \longrightarrow NO_2C_6H_4N\underset{\displaystyle OC_6H_5}{\underset{|}{O}}CHCH_2P \quad (a\ 36)$$

(V)

حيث p تمثل سلسلة بولي الستيرين مع قطعة بادئة طرفية .

والخطوة التالية تكون تشكل مركب النيتروزو :

$$NO_2C_6H_4N(OC_6H_5)OCHCH_2P \longrightarrow NO_2C_6H_4NO + OCH(C_6H_5)CH_2P \quad (b\ 36)$$

(VI) (VII)

وبعد ذلك يحدث تفاعلات متبادلة بين V ، VI،VII وبين الجذور الحرة .

وكم لاحظ Kice فإن مركبات النيترو العطرية تمنع بلمرة أسيتات الفينيل بشكل أقوى مما تفعله ميتا كريليت الميثيل ، ومن المفيد الإشارة إلى أن مركبات النيترو N ونتروزو -C (مثل أسيتانيليد النيتروزو ، N- نتروزو أسيل آريل أمينات) تحفز تفاعلات البلمرة Blomauist ، Johnson و Sykes . واقترح Hey في عام 1947 المنهج Plausible التالي لتفاعل N- نتروزو أسيل أريل أمين .

$$R{-}N(NO){-}COR \rightleftharpoons R{-}N{=}N{-}O{-}COR \quad (37)$$

$$\longrightarrow RCO{-}O + R^{\bullet} + N_2$$

هذا التأثير يكون مشابهاً لتأثير بيروكسيد البنزيل .

ب . فلكنة (تقسية) المطاط بمركبات النيترو العطرية

لاحظ Ostromyslensky أنه يمكن فلكنة المطاط بغياب الكبريت أو مركباته , وذلك إن أضيفت إليه كميات صغيرة من مركبات النيترو العطرية مثل نترو البنزين ، ثاني النيترو أو sym ثلاثي نترو البنزين ، رباعي نترو نفتالين بالإضافة إلى بعض مركبات الأكسدة مثل بيروكسيد البنزويل وللمطاط المفلكن الناتج ميزات ميكانيكية ، ليست أقل من ميزات المنتج المفلكن بواسطة الكبريت لوحده ، وعندما يتحرر من المسرِّعات ، فإنه يظهر مقاومة شديدة للتعتيق (التصلد

بمرور الزمن) . وبعض الأكاسيد المعدنية مثل pbo ، Cao ، Bao تعزز الفلكنة بواسطة مركبات النيترو .

وتلعب اليوريا دور المسرع في عملية الفلكنة . وقد أكد هذه الملاحظات في دراسات لاحقة عدد من العلماء . إن تأثير ومفعول m- ثاني نترو البنزين كعامل فلكنة قد درسه Wright و"Blake" اللذان وجدا أن كل m- ثاني نترو البنزين يدخل إلى التفاعل مع المطاط عندما يضاف بنسبة 9 % .

فشل Blake في الحصول على مطاط قاسي (ايبونيت) بتلك الطريقة . وقد ذكر Wright طريقة من أجل الحصول على مطاط قاسي وذلك باستخدامm ثاني نترو البنزين ، إن المطاط المفلكن بواسطة النيترو له ميزة عدم حت وتآكل المعادن (Kosheleve) .

إن الدراسات والأبحاث عن عوامل الفلكنة اللاكبريتية بما في ذلك استخدام مشتقات بولي النيترو للبنزين قد أكملها Mark وأتباعه وهذه النظرية قد تطورت حيث يحدث خلال فلكنة المطاط الطبيعي بواسطة مركبات بولي النيترو إختزال جزئي لبولي النيترو إلى مركبات النيتروزو .

والأخيرة تعرف بأنها عوامل فلكنة . وعملياً إن تطبيق مركبات النيترو (مثل m أو p- ثاني نترو البنزين) في عملية فلكنة المطاط محدود جداً ومقتصر على مطاط البوتيل .

4 . تأثير مجموعات النيترو على بعض الخواص الكيميائية والفيزيائية للفينولات والأمينات

تعزز مجموعة النيترو الميزات الحمضية للفينولات ، وربما يكون ذلك بسبب تأثير التأثير التحريضي .

H
O
N
O
O

وتوضح المقارنة لثوابت التفكك (k) للعديد من الفينولات في المحلول المائي مع ثوابت مشتقاتهم من النيترو (الجدول 28) هذا التأثير لمجموعة النيترو :
وأورثو مجموعة النيترو إلى مجموعة الفينول يمكن أن تشكل شيلات من خلال رابطة هيدروجين داخلية .

وهذه البنية هي المسؤولة عن ميزات o- نترو فينول وبشكل أساسي تلك التي تتميز بها عن أيسومرتها -m و -p . فمثلاً ، يكون o- نترو الفينول طياراً

TABLE 28

Phenol	K	Reference
Phenol	1.2×10^{-10}	[82]
o-Nitrophenol	6.8×10^{-8}	[82]
m-Nitrophenol	5×10^{-9}	[82]
p-Nitrophenol	7×10^{-8}	[82]
2,4-Dinitrophenol	5.6×10^{-4}	[83]
2,6-Dinitrophenol	1×10^{-4}	[84]
Catechol	3.5×10^{-10}	[82]
3-Nitrocatechol	1.88×10^{-6}	[84]
Hydroquinone	4.5×10^{-11}	[82]
Nitrohydroquinone	1.01×10^{-6}	[84]

في البخار . ويمكن شرح هذا بسبب وجود رابطة هيدروجين داخلية والوصلات ما بين الجزيئات المسؤولة عن الربط والتجمع إما أن تُضعف أو أنها غير موجودة على الإطلاق ، وهذا السبب وراء كون مجموعة الفينوليك في o- نترو فينول غير قادرة على الربط الجزئي وذلك على العكس من m- و p نترو فينول . تؤثر كذلك مجموعة النيترو بقوة على مجموعة أمينو الموجودة في الحلقة ، مختزلة بذلك ميزاتها القاعدية .
يكون التأثير أقوى عندما تكون في موقع أورثو أو بارا بالنسبة لمجموعة أمينو، وفاعلية مجموعة أمينو تتعزز بحيث يتحلمه o أو p نترو الأنيلين عندما يغلى في

محلول مائي من هيدروكسيد البوتاسيوم لتشكل o أو p نترو فينول ولا يتعرض - m نترو الأنيلين لهذا التفاعل . هذه الميزة النوعية لـ o- و p نترو الأنيلين يمكن شرحها بافتراض أن بنية الأيون الأمفوتري هي :

NH_2^+ N   O O^- NH_2^+ N   O O^-

(I)   (II)

إلا أن هذه الصيغة بالنسبة لـ m نترو الأنيلين لا يمكن قبولها لإنها تتطلب وتستلزم الافتراض حول بنية وتركيب m- كوينون غير المعروفة في هذا الوقت

وللبرهنة على هذه الصيغة أي الصيغة (II) يجب الإشارة إلى حقيقة أن العزم ذي القطبين لـ p- نترو الأنيلين ($\mu = 6.45$) يكون أعلى بكثي من العزم الذي سوف يستنتج من مجموع العزم ذي القطبين للأنيلين ($\mu = 1.52$) ونترو البنزين ($\mu = 3.96$) .

ومجموعة النيترو في بعض الحالات ، قد تشكل رابطة هيدروجين مع مجموعة أمين أولية أو ثانوية في موقع أورثو بالنسبة لمجموعة النيترو . وهكذا أشار كل من Hathway و Flett وبالاعتماد على دراساتهم لطيف الامتصاص ما تحت الحمراء لـ 1،2 و 2،1 نترو نفتيل الأمين ، أن مثل هذه الرابطة قد تتواجد . إلا أن الدراسات العديدة التي قام بها Dyall و Hambly وكذلك T.Urbanski و Dabrowska مع مشتقات النيترو للإنيلين قد أوضحت أنه في نترو الإنيللين o- مثل هذه الرابطة لا يمكن تأكيدها والبرهنة عليها .

5 . سلوك مركبات النيترو في الحموض المركزة :

كما أقر وأكد Hantzch وبالاعتماد على المقاييس الكريومترية ، فإن مجموعة النيترو نفسها يمكن أن تكون ذات ميزة وصفة قاعدية . درس العالم سلوك نتروميثان ، p نترو تولوين m- ثاني نترو البنزين و2،4،6 ثلاثي نترو التولوين في محاليل الأوليوم .

ومن بين كل المركبات المختبرة ، فقط p- نترو تولوين يتصف بشكل غير عادي وشاذ وذلك لإن الوزن الجزيئي يزداد مع زيادة تركيز المحلول ويقترح Hantzsch أن مركب الإضافة ($ArNO_2.H_2SO_4$) قد تشكل بإضافة جزيء حمض الكبريت على مجموعة النيترو كما لو أنه يمتلك ميزة قاعدية .

استمر بهذه الأبحاث والدراسات كل من Hammett و Gillespie وخلاصة هذه الأبحاث أنه إذا أُستخدم الأوليوم ذو التركيز العالي كمذيب فإن المركبات العطرية المنترجة بشكل أعلى تظهر كذلك ميزات قاعدية وأساسية .

إلا أن هذه النتائج لم تكن تماماً في اتفاق مع دراسات قياس الاستقطاب الطيفي التي قام Brand وأتباعه . ويقترح Brand أن الاختلاف والتباين كان بسبب المعرفة غير التامة بالصيغة الحقيقية لمركبات النيترو في المحاليل المأخوذة بعين الاعتبار . كما يفترض أن مركبات النيترو في محاليل حمض الكبريت تصبح كايتونات ($Ar-N^{+}\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix}$) وهذا يتفق مع الفرضيات المبكرة Masson Hetherington و Masson وذلك بالاعتماد على آلية النترجة العطرية . ولتأكيد وجهة نظر Hantzsch يجب الإشارة إلى حقيقة أن مركبات النيترو يمكن أن تشكل مركبات إضافة مع حمض الكبريت . وهكذا Cherbuliez عزل $C_6H_5NO_2.H_2SO_4$ (بدرجة انصهار 11.6°م) كمنتج إضافة من نترو البنزين (بالنسبة) إلى حمض الكبريت . وقد أكد هذا Masson الذي حدد بنية الملح بالنسبة للمنهج $[C_6H_5NO_2H^+]\ [HSO_4^-]$.

وقد افترض كل من Gillespie و Millen أنه في مثل هذه المادة ترتبط كلا الجزيئين بواسطة رابطة الهيدوجين :

وبرهنة وجهة النظر هذه قدمها Hammett و Chapman,s اللذين قاما بدراسة حول هذه الموضوع . وقد استنتجوا من إختباراتهم لذوبانية المركبات العضوية المختلفة من بين مركبات نترو البنزين الأخرى أنه في خلطات من حمض الكبريت والماء يمكن أن تتواجد مثل هذه الرابطة .

ومن الممكن أن رابطة هيدروجين مماثلة كذلك قد تتشكل بين m- ثاني النيترو أو sym- ثلاثي نترو البنزين وحمض الكبريت .

وقد لفت النظر كل من Gillespie و Millen إلى ذلك معتمدين في افتراضهم على ملاحظات Klough و Saage و Marl Van حيث أكدا أن ذوبانية مركبات النيترو العالية تزداد بسرعة مع الزيادة في تركيز حمض الكبريت . كذلك طور كل من Hammond و Modic (III) وبالاعتماد على تحليل الطيف ما فوق البنفسجي الفرضية التي تقول أن حمض الكبريت يتحد مع مجموعة النيترو من خلال رابطة هيدروجين .

توصل كل من Liler و Kosanovic إلى نفس النتيجة وذلك بالاعتماد على تجاربهم واختباراتهم حول اللزوجة ، التوصيل الكهربي والانعكاسية لمحلول من مركبات النيترو في حمض الكبريت .

ومن جهة أخرى ، يجب التأكيد على أن محاليل من مركبات النيترو العطرية وخاصة المشتقات الأحادية النيترو يجب أن تلون بشكل مميز وذلك كما أبدى Hantzsch ملاحظته في هذا الموضوع حيث يصبح اللون المائل للأصفر لنترو البنزين و p- نترو التولوين أكثر كثافة تحت تأثير حمض الكبريت، وسبب هذا يعزى إلى تشكل أيون quinonoid في وسط protonizing لحمض الكبريت .

6 . مركبات الإضافة للمركبات العطرية عديدة النيترو :

إن القدرة على تشكيل مركبات إضافة وخاصة مع هيدرو كربونات العطرية المؤلفة من حلقات مكثفة ، هي واحدة من الميزات النوعية لمركبات بولي النيترو العطرية ، فمثلاً مركبات من ثلاثي نترو البنزين أو حمض البكريك مع النفتالين بالإضافة إلى هيدرو سكربونات أخرى مع حلقات مكثفة هي من الميزات المميزة وبشكل عام يمكن القول أنها ملونة بشكل بالغ الحدة والشدة .

إن طبيعة الروابط المشكلة لمركبات الإضافة الجزيئية قد اختبرها العديد من العلماء إلا أنه حتى الوقت الحاضر لم تتوضح بشكل كامل وفعال ، وقد أكد pfeiffer أن التشكل المعقد كان بسبب الإشباع المشترك للتكافؤات المتبقية ، إلا أن Brigleh طور النظرية حيث يجب اعتبار مركبات الإضافة كركام "تجمع" استقطاب التي تدين باستقرارها للتفاعلات المتبادلة الإلكتروستاتية وربما يكون ذلك بسبب استقطاب مكون واحد من قبل الآخر .

وهكذا في حالة مركبات بولي النيترو ، تؤثر جزيئات القطبية القوية على الجزيئات غير القطبية لهيدرو كربون بالإضافة إلى ذلك ، لا توجد روابط مشتركة بين هذين النوعين من الجزيئات . وقد لقيت هذه الفرضية دعماً مقبولاً وتطويراً جديداً . ونورد فيما يلي الملاحظات الاختبارية والتجريبية التي تدعم وجهة النظر هذه وهي كما يلي :

1– لقد وُجد أن المسافات ما بين الذرات بين المركبين وبواسطة تحاليل أشعة X هي حسب الترتيب 3.0 – 3.5 °A ، Powell و Huse ، Rapson و Saunder و Stewart ويعتبر هذا طويلاً بالنسبة للروابط المشتركة .

2– ليس لجزيئات 1،3،5 ثلاثي نترو البنزين أو p- ثاني نترو البنزين أي عزم استقطابي كهربائي إلا أن لها عزم في المحاليل حيث تتشكل المركبات

الجزيئية . ومثلاً لا يكون لها أي عزم في رباعي كلور الكربون أو الكلوروفورم إلا أنها ذات عزم في البنزين ، النفتالين أو دوكسان .

3– تتشكل مركبات الإضافة الجزيئية وتتفكك بسهولة التأثير بمذيب مناسب على سبيل المثال ، والذي سوف يذيب واحداً من المكونات ويستخلصها ، ومثلاً مركبات الإضافة المتشكلة بين حمض البكريك وهيدرو كربون يمكن تجزئتها إلى مكوناتها بواسطة استخلاص حمض البكريك بالكحول بينما يبقى هيدرو كربون غير مذاباً . والحقيقة الأخرى الدّالة على عدم استقرار منتجات الإضافة لحمض البكريك قد تتفكك بواسطة معالجة محاليلهم بمحلول مشبع من كلور البوتاسيوم ، يترسب بكرات البوتاسيوم بينما يتبقى المكون الآخر في حالة محلول Taben وKosak وبشكل عام تذوب مركبات الإضافة العضوية في المحلول إلى حد مقبول ولا بأس به وكل هذا سوف يكون مستحيلاً وذلك إن تشكلت بواسطة روابط إسهامية ومشتركة .

4– تم ملاحظة الموصلية الممكن قياسها على الرغم من أنه صغيرة لمركبات الإضافة الجزيئية (حمض البكريك ، النفتالين و1،3،5 ثلاثي نترو البنزين ، النفتالين) في ثاني أكسيد الكبريت السائل .

وذلك حسب ما أكد Weiss . ويقترح أن الجزيء المعقد يكون أيونياً بشكل أساسي ولكونه يتشكل بواسطة الانتقال الإلكتروني من هيدروكربون (المعطي A) إلى مركب بولي النيترو (المستقبل B) وذلك حسب التفاعل التالي : (مركبات انتقال "نقل" الشحنة) :

$$A + B \rightleftharpoons \dot{A}\,\dot{B}^{-}$$

وقد درس عدد من العلماء الميزات الطيفية الإنبعاثية لعدد من المركبات المعقدة لـ sym ثلاثي نترو البنزين (TNB) مع المركبات العطرية Reid و Bier و Ketelar و Bier ، Czehalla ، Briegleb Glymn و bogguse . هذه التجارب والخبرات أدت إلى نتيجة مفادها أنه في العديد من المركبات المعقدة يكون الانبعاث على شكل انتقال شحنة ($N \rightarrow E$) .

ويصنف كل من Mc Glymn و Boggus هذه الظاهرة حسب التالي :

يُتبع الامتصاص في رابطة نقل الشحنة .

إما بانبعاث عكسي أو بتقاطع منهجي التبادل (وذلك حسب رأي Kasha) إلى مستوى تفككي للمركب المعقد الذي يعطي مركب معقداً في حالته الترابطية الإسهامية الثلاثية الإلكترونية المحرّضة الأولى . بعدها يتفسفر الهيدرو كربون العطري .

5- لقد أُدرك الآن أن انتقال الإلكترون من مكون لآخر يكون مسؤولاً عن تغير اللون الملاحظ في بعض المركبات الجزيئية (1) وقد أوضح Brackman أنه من الممكن ترتيب مكونات المركبات الجزيئية بطريقة بحيث لو تم تسجيل ألوان المركبات الجزيئية بيانياً مقابل مركب النيترو لتم الحصول على سلسلة من الخطوط المستقيمة المتوازنة بشكل تقريبي (الشكل 47) .

وكذلك سوف يلاحظ أن الزيادة في عدد أو قدرة المجموعات التي تجذب الإلكترون في نويات نترو البنزين سوف يقدم تأثير bathochnomic (ويتحول باتجاه الأمواج الأطول) بينما الزيادة في عدد المجموعات الصادرة للإلكترون له تأثير معاكس (تأثير hypsochromic) .



الشكل 47

6- إن قابلية التأثير المغنطة لبعض مركبات الإضافة وجدت بأنها إضافية وبكلمات أخرى ، مساوية لمجموع المكونات (Baddar ، Le Féver و Mikhail وهذا سوف يؤدي إلى اقتراح بأن الجزيئات ترتبط وتتصل بواسطة قوى إلكتروستاتية ضعيفة .

7- وقد وجد أن طيف الامتصاص فوق البنفسجي لمركبات الإضافة يكون إضافياً أي مساوي لمجموع طيف المكونات وذلك حسب رأي Friedel و Orchin وهذا سوف يدعم نظرية الرابطة الأيونية بين المكونات .

8- إن استقرارية مركبات الإضافة (A^+ B^-) تتأثر بوجود معطي قوي ومجموعات مستقبلة .

وهكذا فإن المجموعات المانحة للإلكترون في الجزيء A و (أو) المجموعات المستقبلة للإلكترون في B تؤدي إلى طاقة ربط عظيمة بين A و B (Buchleretal) وهذا سوف يشرح لنا أفضلية ثلاثي نترو البنزين على حمض البكريك كمركب معقد يشكل العامل .

9– إن حرارة التشكل في محلول من مركبات الإضافة من حمض البكريك والنفتالين التي حددها Brönsted باستخدام مقاييس e.m.f وجدت بأنها 2.15 كالوري / مول . كما تم الحصول على أرقام مماثلة بواسطة المقاييس الكريومترية (Brown) ومقاييس الذوبانية (Goadall ، Shepherd Moore) إلا أن كل هذه المقاييس قد تجاهلت حرارة المحلول .

وقد طبق Breigleb طريقة أخرى والتي أعطت أرقاماً أكثر دقة . فقد استفاد من حقيقة أن معظم مركبات الإضافة قد تلونت وبقوة ومن ثم تم قياس التغير اللوني للمحاليل مع تغير درجة الحرارة ، فوجد أن حرارة تشكل المركبات من 1،3،5 ثلاثي نترو البنزين مع الهيدرو كربونات المتعددة في رباعي كلوريد الكربون تتراوح ما بين 1.5 و 4.5 كالوري / مول .

درس كذلك تأثير المذيب ووجد أنه لا يجب تجاهله :

حرارة التشكل في :	CCl_4	$C_2H_2Cl_4$
أنثراسين m– ثنائي نترو البنزين	**2,2 كالوري / مول**	**1.5 كالوري / مول**
أنثراسين sym– ثلاثي نترو البنزين	**4,4 كالوري / مول**	**3.6 كالوري / مول**

وقد حدد كل من Ross و Labes حرارة التشكل لمركبات الإضافة 1،3،5 ثلاثي نترو البنزين ، النفتالين والأنيللين ووجد أنها تبلغ 3.3 و 5.1 كالوري / مول . وبالنسبة لـ Kross و Fassel يمكن أن تتشكل مركبات إضافة بين مركبات النيترو والأمينات من خلال روابط الهيدروجين من النموذج :

$$NH_2 - - - O = N - \quad (N \rightarrow O)$$

وقد اعتمد هذا على الانتقال والتحول في تردد روابط مجموعة النيترو في طيف الامتصاص ما تحت الأحمر .

وقد أُقترح أن 1،3،5 ثلاثي نترو البنزين و m- ثاني نترو البنزين قد يتفاعل مـع الأمينـات ليشـكل مركبـات إضـافة بواسـطة تفاعـل نقـل البروتـون (lewis و Seaborg ، Farr ، Bard و Wheland) .

إلا أن Field ، W.G. Garner و Smith قد توصـلا مبكـراً لنتيجـة مفادهـا أن نقل البروتون لا يحدث في محاليل الأمونيا السائلة لـ m- ثاني نترو البنزين وبالإعتماد على طيف الامتصاص فوق البنفسجي والمرئي ومقاييس التوصيل الكهربي لمنتجات التفاعل المتبادل لمركبات بولي نترو العطرية مع الأمينات المتعددة والمتنوعة . وقد توصل Miler و Jones . إلى نتيجة مفادها أن :

a)– انتقال البروتون لا يظهر أنه مشمول في عملية تشكل المركبات المعقدة بواسطة 1،3،5 ثلاثي نترو البنزين إلا أنه قد يحدث انتقال للإلكترون .

b)– يحدث انتقال للبروتون والإلكترون عندما يتفاعل 2،4،6 ثلاثي نترو التولوين و 2،4،6 ثلاثي نترو m- الزايلين مع الأمينات .

كما يجب الإشارة إلى العوامل التجسمية في مركبات الإضافة عند الأخذ بعين الإعتبار تشكل مركبات الإضافة .

وقد أوضحت الدراسات حول الحيود عن أشعة X (مثال : Powell و Huse Rapson ، Saunder و Stewart أنه عامة مركبات الإضافة البلورية تتألف من طبقات متعاقبة (متناوبة) من كلا المركبين . يمكن إعاقة ارتباط جزيء المستقبل تجسمياً إذا كان جزيء المعطي غير non-planar . وبالتالي فإنه من الصعب التشكل للمركب المعقد وذلك لأن non-planarity تزيد من المسافة بين المكونات ، فمثلاً يشكل trans-stilbene بكرات ، إلا أن cis-isomer لا يشكل الجزيء planar لـ 2فينيل نفتالين بكرات ، بينما يفشل الأيسوم non-planar في 1–فينيل نفتالين في فعل ذلك .

وقد وجد كل من Hammick و Sixsmith أن الدليل (القرينة) (X) وثاني ميثيل َ6،َ4،6،4 رباعي نترو ثاني فينات (XI) يشكل مركب إضافة عند نسبة ومعدل منخفض نسبياً والذي يمكن قياسه وتحديده .

(X) (XI)

وهذا يعني أن العوائق التجسمية التي يجب التغلب عليها لتشكيل مركب مدينة لـ non-planarity لمركب النيترو ، ويمكن للعامل التجسمي أن يشرح حقيقة أن مركب الإضافة يتفاعل ببطء فقط مع البرومين ، بينما يضيف indene نفسه البرومين وبسرعة ليشكل ثاني البرومين .

وهناك قائمة مفصلة لمركبات الإضافة المتشكلة بواسطة smy- ثلاثي نترو البنزين ،6،4،2 ثلاثي نترو التولوين ، حمض البكريك ومركبات بولي النيترو الأخرى معطاة في الفقرات المكرسة لمركبات النيترو هذه .

ومن المهم الإضافة بأن بعض مركبات الإضافة الجزيئية لـ smy ثلاثي نترو البنزين مع هيدرو كربون يمكن أن تفيد في تحديد وتنقية هيدروكربونات لـ VEIBEL . ويبدو أن ثلاثي نترو فلوربسين ذو قيمة خاصة (orchin و woolfolk lepley .

وكما أوضح T.Urbanski ما بين عامي 1933 و1937 ، هناك مجموعة من مركبات الإضافة الجزيئية والتي لا يمكن شرح وجودها بواسطة كل النقاط الموجودة أعلاه . وهي مركبات إضافة لبعض مركبات النيترو مع استيرات من حمض البكريك .

وهكذا فإن العديد من المركبات الأحادية النيترو العطرية تشكل مركبات إضافة مع هكسا نترات المانيتول وبعض مركبات ثلاثي النيترو العطرية تفعل نفس الشيء مع رباعي نترات ergthritol .,

وبالاستناد إلى هذه الحقائق فإن العالم يقترح أن كلا السببين يكونان مسؤولين عن تشكل مركبات الإضافة هذه :

1- اجتماع عدد كبير من مجموعات النيترو في كلا المكونين : استير النتريك ومركب النيترو : ويبلغ مجموع هذه المجموعات ثمانية في الأمثلة المذكورة أعلاه .

وكما أوضح فإن ثلاثي نترات الجليسرين (نترو جليسرين) لا يشكل مركبات إضافة مع أي من مشتقات النيترو العطرية (مركبات النيترو الأحادية ، الثنائية والثلاثية) . وبما يكون ذلك بسبب عدد مجموعات النيترو الوافرة في نترو جليسرين .

2- استقطابية استير النتريك ، وكل الإستيرات المشكلة لمركبات الإضافة تمتلك استقطابية عالية ، وعلى النقيض من ذلك ، فإن الاستيرات ذات الاستقطابية المنخفضة مثل Pentha erythritol tetra nitrate الذي لا يعطي مركبات إضافة مع أي من مشتقات النيترو العطرية المذكورة أعلاه .

المركبات المتعددة بين مركبات النيترو $sbcl_5$ و Hcl تمتلك ميزة أيونية مختلفة تماماً واضحة (Klages ، Mühlbauer و Whl) وهذه المركبات تكون مستقرة دون الدرجة 0°م وعند الدرجة 0 تفقد HCl وبسهولة .

إن حرارة التفكك (5 – 6 كالوري / مول) تؤكد أن رابطة الهيدروجين تكون موجودة في المركب المعقد من أجل استقرار الأملاح . فإن العالم يقترح البنية والتركيب التالي :

$$\left[R-N{\overset{O}{\underset{O-H\cdots O}{}}}\quad {\overset{O}{}}N-R \right]^{+} SbCL_6^{-}$$

7 . تفاعلات أخرى لمركبات النيترو :

تعطي كل مركبات النيترو العطرية كلورو بكرين وذلك عندما تعالج بمحاليل قلوية من أملاح حمض هيبو كلوروز يحدث التفاعل في درجة حرارة الغرفة أو دون ذلك (وكلما كانت درجة الحرارة منخفضة كلما كانت المردود أعلى) . تم ملاحظة التفاعل أولاً من قبل Stenhouse في عام 1847 وذلك عندما عالج حمض البكريك مع هيبو كلوريت .

وبالنسبة لـ A.W.Hoffman يمكن الحصول على 114 % من الوزن . وقد أكد كل من Gardner و Fox أن المردود يمكن أن يزداد إلى 180–190 % ويمكن الحصول على مردود من كلورو بكرين يبلغ حوالي 200 % وذلك بتقديم الكلورين الغازي إلى مستعلق من بكرات الصوديوم في محلول من كربونيت الصوديوم عند الدرجة 0°م (orton و Mckie . ويمكن الإفتراض أن الانتقال الكامل لمجموعات النيترو إلى كلوروبكرين يحدث حسب التالي :

$$C_6H_2(NO_2)_3OH + 11\,CL_2 + 5H_2O \longrightarrow 3(CL_3NO_2) + 13CO_2$$

وعند درجات حرارة مرتفعة تحدث تفاعلات جانبية ، ومن بين درجات الحرارة الأخرى يحدث تشكل حمض النتريك بينما ينخفض المردود من كلورو بكرين .

وأعطى orton و Mckie نسب المردود العظمى التالية لكلورو بكرين المستحصل عليها من مركبات النيترو المتعددة والمتنوعة :

من حمض البكريك : 96 – 97 % من المردود النظري .

من 2،4 ثاني نترو الفينول 50 % من المردود النظري .

من -p نترو فينول 33 – 34 % من المردود النظري .

من o- نترو فينول 10 % من المردود النظري .

من 2،4،6 ثلاثي نترو تولوين 82 – 84 wt % .

من 1،3،5 ثلاثي نترو البنزين 53 wt % .

بالنسبة للمركبين الأخيرين أعطيت نسب المردود على شكل نسبة مئوية wt%
وذلك لأن نقاوة مركبات التفاعل ليست معروفة على وجه الدقة .

الفصل السابع

مشتقات النيترو من البنزين

يمكن إنتاج مجموعة أو مجموعتين من النيترو بواسطة النترجة المباشرة للبنزين . ويمكن تقديم وإنتاج المجموعة الثالثة إلا أن ذلك يتم بصعوبة كبيرة والمردود المستحصل عليه يكون ضعيفاً وقليلاً نسبياً .

ولهذا السبب فإن مشتقات ثلاثي النيترو من البنزين تحضر بواسطة طرق غير مباشرة . وهناك أيضاً مشتقات منترجة بشكل عالي من البنزين وهي الرباعية وهكسا نترو البنزين ويمكن الحصول عليها بواسطة طرق خاصة . ويعتبر ثاني نترو البنزين الأكثر أهمية بينهم كمادة متفجرة .

وقد كانت المادة المستبدلة الأكثر استخداماً من أجل ثلاثي نترو التولوين .

أولاً : نيترو البنزين :

آ . خواص نيترو البنزين الفيزيائية :

يعتبر نيترو البنزين سائلاً أصفر اللون ، شاحب ، سام بشكل عالي له رائحة مميزة تشبه رائحة اللوز المر وهو ينصهر عند الدرجة +5.7°م ويغلي في الدرجة 210.9°م وقد حصل عليه أولاً . Mitscher hich في عام 1834. ويستخدم المركب بشكل واسع في الصناعة العضوية كمادة بداية من أجل تحضير الأنيلين بنزيدين ومواد وسيطية أخرى من أجل تحضير الأصبغة ، المستحضرات الطبية ، .... إلخ . كذلك يستخدم من أجل تحضير ثاني نيترو البنزين كمركب للمواد المتفجرة السائلة .

إن من أهم ميزاته هو ذوبانية نيترو البنزين في الماء وفي حمض النترجة الواهن ويجب أخذ هذا بعين الاعتبار في أثناء تحضير وتصنيع نيترو البنزين وذلك لمراعاة الخسارة الممكنة للمنتج وسمّية الماء المهدور . إن البيانات ذات الصلة والتي أوردها Grossing مجدولة في الجدول(29) :

TABLE 29
SOLUBILITY OF NITROBENZENE IN SULPHURIC ACID ALONE, AND IN THE PRESENCE OF HNO_3, AT 43°C

H_2SO_4 concentration %	$C_6H_5NO_2$ content in the solution, %	Concentration of H_2SO_4, containing 0.2% HNO_3, %	$C_6H_5NO_2$ content in the solution, %
1–6	0.02	—	—
40	0.015	—	—
50	0.02	40–50	ca. 0.015
60	0.03	60	ca. 0.02
70	0.04	75	completely soluble
80	completely soluble	—	—

في الحمض الواهن ذو التركيب : 0.5 % من HNO_3 ، 74,5% من H_2SO_4 و 25 % من H_2O يذوب نيترو البنزين إلى حد 0.03 % وتتبدل الذوبانية قليلاً مع تغير درجة الحرارة ضمن مجال يتراوح من 4,4 إلى 82°م .

وحول ذوبانية نيترو البنزين في الماء نورد الجدول التالي :

TABLE 30
SOLUBILITY OF NITROBENZENE IN WATER

Temperature °C	Quantity of nitrobenzene dissolved, %
4.4	0.08
21.1	0.085
43.3	0.090
71.1	0.095

وفي المحاليل المائية لـ $NaHCO_3$ يذوب نيترو البنزين بصعوبة أكبر في الماء وقيم الذوبانية في الدرجة 43°م معطاة أدناه في الجدول (31) .

TABLE 31
SOLUBILITY OF NITROBENZENE IN AQUEOUS SOLUTIONS OF $NaHCO_3$

Concentrations of aqueous solutions of $NaHCO_3$, %	Nitrobenzene dissolved %
1	0.024
3	0.023
7	0.020
10	0.018

ب . خواص نيترو البنزين الكيميائية :

إن نيترو البنزين يعتبر مقاوم للحموض . والحموض عند تراكيز معينة ودرجات حرارة محددة لا تؤثر على نيترو البنزين . وفقط عندما تُغلى مع NaOH في المحلول الكحولي فإن نيترو البنزين يختزل ليشكل آزوكسي البنزين ولا يتفاعل نيترو البنزين مع كواشف Grafts − Friedel ويمكن استخدامه كمذيب في تفاعلات Friedel - Grafts .

إن اختزال نيترو البنزين قد يؤدي إلى منتجات متنوعة وذلك بالاعتماد على شروط وظروف التفاعل وكذلك على عامل الأكسدة . تم معالجة الموضوع بالتفصيل في كتب الكيمياء العضوية .

ج . سميّة نيترو البنزين :

إن سمية نيترو البنزين تتكون بشكل أولي من تشكل ميثا إيموغلوبين في الدم ويكون كذلك سمياً بالنسبة للجهاز العصبي والكبد . وفي التراكيز في الهواء التي تزيد عن 5 ملغ / م^3 يعتبر خطراً جداً .

والتسمم بواسطة نيترو البنزين قد يكون إما بسبب الاتصال المباشر بالجلد أو عندما يستنشق كبخار ، وأعراض التسمم الطفيف تشتمل على : صداع ، غثيان ، دوار , واضطراب وظيفة وعمل المعدة . ومن أهم أعراض التسمم أيضاً : تلون الشفتين بلون أزرق خفيف وكذلك تلون الوجه وفي حالة التسمم الحاد تكون الأعراض شديدة ويظهر خفقان القلب فقدان الوعي ، تشنج عضلي ، واضطراب في الرؤية . وتسمم النساء قد يؤدي إلى نزف حاد .

إن بول الناس الذين يعانون من تسمم بنيترو بنزين يحتوي على خضاب الدم والتسمم المزمن بواسطة نيترو البنزين قد تسبب الأنيميا وضرر للكبد .

د . تحضير نيترو البنزين :

يحضر نيترو البنزين بواسطة نترجة البنزين مع خلطات من حموض النتريك والكبريت ذات التركيب التالي :

27 إلى 28 % من HNO_3 .

56 إلى 58 % من H_2SO_4 .

14 إلى 17 % من H_2O .

وبنهاية التفاعل ترتفع درجة الحرارة إلى 70°م . تحسب كمية مزيج النترجة بزيادة صغيرة من HNO_3 (1 %) أو أن تتم النترجة بحجم من المزيج غير الكافي وغير الفعال من أجل النترجة الكاملة . مثل (95−97.5 %) في الحالة الأخيرة لا يحتوي الحمض الواهن على أي حمض نتريك أو أكاسيد نيتروجين ينفصل نيترو البنزين مع البنزين غير المتفاعل عن الحمض الواهن . وينفصل البنزين عن نيترو البنزين بواسطة التقطير . يبلغ المردود عادة 98 % على المدى الواسع وحوالي 95 % في المخبر .

وفي الوقت الحاضر تعتبر عملية نترجة البنزين واحدة من أبسط العمليات في صناعة الكيمياء العضوية ، ويجب الأخذ بعين الاعتبار عامل السلامة والأمان الذي عدم تجاهله .

إن تحضير وتصنيع نيترو البنزين في المجال الصناعي في مصنع Griesheim لـ I.G.Farbenindustrie مذكورة أدناه :

2300 كغ من البنزين تلقم إلى جهاز النترجة و 6500 كغ من مزيج النترجة من التركيب التالي :

28 % HNO .

8 % H_2SO_4 .

14 % H_2O .

التي تضاف وبشكل تدريجي مع التحريك الشديد .

وفي بداية التحميض يجب الحفاظ على درجة الحرارة عند الدرجة 25°م . وخلال عملية الإضافة لأول 4000 كغ من الحمض يسمح لدرجة الحرارة أن ترتفع إلى 35°م ، وعند إضافة كمية 2500 كغ من الحمض ترتفع درجة الحرارة إلى 60°م ، ومن ثم كامل الكمية تمزج لمدة ساعة واحدة عند الدرجة 70°م ، وبعد التبريد تنفصل طبقة من مركب النيترو عن تلك من الحمض ، ويحرك الحمض الواهن مع البنزين لإزالة وإبعاد أي نيترو بنزين ، حمض النتريك وأكاسيد النيتروجين التي قد تترك . بعدها ينتقل الحمض الواهن إلى وحدة التقطير ، حيث يتعرض لتركيز يصل إلى 70 % من H_2SO_4 .

والبنزين من جهاز الاستخلاص إما أن يدوّر إلى وحدة النترجة أو أن يقطر لفصله عن نيترو البنزين . إلا أن نيترو البنزين المستحصل عليه ما يزال يحوي على بعض الحمض ، ولإبعاده يغسل المنتج بالماء ، بعدها بـ 3.0 – 3.5% من محلول من هيدروكسيد الصوديوم . إن كمية NaOH المستخدمة من أجل الغسل تحتوي على 0.5% من نيترو البنزين وزناً ، وبهذه الطريقة لا يمكن إزالة الحمض المتبقي فقط (والذي يعتبر بالطبع مادة غير مؤذية وذلك إن استخدم نيترو البنزين من أجل نترجة أخرى) .

بل كذلك الشوائب غير المرغوب بها في المنتج . وأخيراً يغسل نيترو البنزين مرة أخرى بالماء وتجفف تحت ضغط مخفض ، وتختلف طريقة Leverkusenعن I.G.Fabenindustrie من حيث أنها تستخدم حمض ممزوج مختلف بشكل طفيف ودرجة حرارة نترجة منخفضة نسبياً ، ولحمض النترجة التركيب التالي :

. % 35.5 HNO_3

. % 52.5 H_2SO_4

. % 12.0 H_2O

يلقم جهاز النترجة (سعة 7 م^3) بـ 2200 كغ من البنزين ، ويدور الحمض الممزوج (4900 كغ لمدة 10ساعات مع السماح لدرجة الحرارة أن ترتفع تدريجياً من 20 إلى 45°م والتي يحتفظ بها عند هذا الحد لمدة ساعة أخرى مع التحريك ، وتؤخذ عينة من أجل الاختبار السريع . إن كثافة العينة الخام غير المغسولة من نيترو البنزين يجب أن تكون 1.200غ / سم^3 عن الدرجة 15°م ، والحمض الواهن يجب أن يتميز بالميزات التالي :

الكثافة عند 15°م تبلغ 1.610 – 1.620غ / سم^3 و HNO_3 دون 0.2 % ، HNO_2 دون 0.5 % وعادة الرقمين الأخيرين يكونا : 0.0 % و 0.3 % .

إذا كان الاختبار مرضياً ومقنعاً فإن محتويات جهاز النترجة تنقل إلى وعاء آخر حيث يتم الانفصال . تجمع ثلاثة خلطات في صهريج الغسل وتغسل بالماء حتى تصبح متعادلة بالنسبة لأحمر الكنغو وبعد ذلك بالماء الحاوي على Ca 0.5 % من Na_2CO_3 حتى يصبح قلوياً بشكل قوي بالنسبة للفينول فتائين .

يقطر المنتج بخارياً وذلك حتى تصبح كثافة الزيت الطافي 1.2 ، ويجمع الزيت ذو الكثافة 1.0 وتتم نترجته عندما تتوفر كمية كافية منه من أجل الخلطة ، والزيت ذو الكثافة فوق 1.0 ودون 1.2 تقطر بخارياً مع الخلطة التالية . المنتج الملقم من المادة غير المنترجة يغسل بـ 3000 لتر من الماء الذي يضاف إليه 10 كغ من 30 % من محلول NaOH وذلك لإبعاد وإزالة الفينولات . وبعدها يغسل الجميع حتى يصبح متعادلاً ويجفف عند الدرجة 90°م تحت ضغط مخفض ، يبلغ الناتج 98% من المردود النظري ، ويحتوي الحمض المهدور على Ca 70 % من H_2SO_4 .

ثانياً : ثنائي نيترو البنزين :

هناك ثلاثة أيسومرات معروفة لثنائي نيترو البنزين وهي : ortho ، meta , Para .

NO_2 NO_2 NO_2

NO_2 NO_2 NO_2

آ . خواص ثنائي نيترو بنزين الفيزيائية :

تبلغ درجات الغليان لأيسومرات أورثو وميتا وبارا 319°م ، 303°م و299°م ودرجات الانصهار المرافقة تبلغ 118°م ، 91°م و172°م . وهي منتجات بلورية ذات لون أصفر شاحب ، سامة بشكل عالي وأيسومرات أورثو وبارا تكون سامة أكثر من m- ثاني نيترو البنزين وذلك حسب البيانات والمعطيات الموجودة .

ثنئي نيترو البنزين التجاري هو خليط من مركب ثنائي النيترو m- كمكون رئيسي مع بعض 8.0% من أيسومرات أورثو وبارا ، وينصهر عند الدرجة 80 – 82°م ودرجة الانصهار الخاصة بثنائي نيترو البنزين من أجل الأغراض العسكرية (كمادة بديلة لـ TNT) يجب أن تكون 88 – 89°م .

ويعتبر ثنائي نيترو البنزين مركباً هاماً جداً في صناعة الكيمياء العضوية وذلك كمادة خام من أجل تحضير وتصنيع m- نيترو الأنيلين ، m- فينيلين ثاني الأمين أصبغة الكبريت .... إلخ .

استخدم ثنائي نيترو البنزين خلال الحرب العالمية الأولى كمادة بديلة عن TNT وذلك لإن البنزين المادة الخام والضرورية من أجل إنتاجه ، كانت متاحة بسهولة أكثر من أجل ثلاثي نيترو التولوين وعملية الإنتاج نفسها كانت اقتصادية وتوفيرية . استخدم ثنائي نيترو البنزين في روسيا (1914–1918) من أجل ملئ الألغام البحرية وفي ألمانيا عرف بـ Difp (Di-Füllpuler) من أجل ملئ القذائف المختلفة وكذلك في سويسرا . وفي عام (1879–1880) تم اختبار المتفجرات السائلة المعروفة بـ Hellhoffites كمواد متفجرة عالية وهي تتألف من حمض النيتريك وثنائي نيترو البنزين . وعندما يكون ثنائي نيترو البنزين m- في حالة مصهورة فإنه يتجمد ليشكل منتجاً يملك كثافة تقريبية تصل إلى 1.5غ / سم^3

. والجاذبية النوعية لـ -m ثنائي نيترو البنزين عند درجات حرارة مختلفة معطاة في الجدول (32) وذلك حسب رأي orlova وبضغط m- ثنائي نيترو البنزين المسحوق ، يستحصل على كريات ذات كثافة متنوعة ، فمثلاً باستخدام Kast لضغط يصل إلى 290 كغ / سم^2 و 585 كغ / سم^2 ، حصل على منتجات ذات كثافات 1.29 و 1.44غ / سم^3 .

TABLE 32

SPECIFIC GRAVITY OF *m*-DINITROBENZENE

Temperature, °C	20	90	120	140	160
Specific gravity	1.577	1.3644	1.3349	1.3149	1.2957

إن لزوجة m ثنائي نيترو البنزين المصهور تبلغ 0.02528 p في الدرجة 90°م . ويكون -m- ثنائي نيترو البنزين ذواباً بسهولة في الأسيتون والبنزين والتولوين وبشكل أقل في كحول الإيثيل . وذوبانية ثنائي نيترو البنزين موضحة في الجدول 33 أما ذوبانية m- ثنائي نيترو البنزين في حمض الكبريت فهي في الجدول (34) .

TABLE 33

SOLUBILITY OF DINITROBENZENES

Solvent	Temperature °C	100 g of solvent dissolve		
		ortho g	*meta* g	*para* g
Methanol	20.2	3.3	6.75	0.69
Ethanol	20.5	1.9	3.5	0.40
Propanol	20.0	1.09	2.4	0.30
Carbon disulphide	17.6	0.24	1.35	0.14
Chloroform	17.6	27.1	32.4	1.82
Carbon tetrachloride	16.5	0.14	1.18	0.12
Benzene	18.2	5.68	39.45	2.56
Toluene	16.5	3.63	30.66	2.36
Ethyl acetate	18.2	12.96	36.27	3.56
Water	20.0	0.01	0.02	0.01
Water	100.0	0.30	0.32	0.30

يشكل m- ثنائي نيترو البنزين منتجاً تصالبيباً مع المركبات العطرية المنترجة بشكل غالب ومع استيرات النتريك . وقد تم اقتراح البعض منها كخلطات ذات درجة انصهار منخفضة وخلطات ذات تجمد منخفض وفيما يلي نورد أهم البيانات والمعطيات في الجداول 33-34-35 :

TABLE 34

SOLUBILITY OF *m*-DINITROBENZENE (%) IN SULPHURIC ACID OF VARIOUS CONCENTRATIONS

Temperature °C	Concentration of sulphuric acid in % H_2SO_4		
	70	80	90
0	0.60	1.4	7.15
10	0.65	1.4	7.2
25	0.75	1.7	7.9
40	0.90	1.8	9.0
50	1.00	2.2	10.1
60	1.15	2.7	11.25
70	1.40	3.5	13.40
80	1.85	4.0	16.0
90	2.05	4.8	18.6
100	3.00	6.5	22.3

TABLE 35

EUTECTICS WITH *m*-DINITROBENZENE

The second component	Weight % of *m*-DNB	m. p. °C	Author
Cyclonite	92	85.5	Urbański and Rabek-Gawrońska [4]
Nitroglycerine	17.1	5.0	Kurita and Hagui [5]
	17.5	5.0	Hackel [6]
Pentaerythritol tetranitrate	47.5	65.5	Urbański [7]
Picric acid	66	63	Kremann and Pogantsch [8]
Tetryl	54	65.5	Jefremov and Tikhomirova [9]
sym-Trinitrobenzene	53	61.9	Hammick, Andrews and Hampson [10]
Trinitro-*m*-cresol	44.8	54.4	Jefremov [11]
α-Trinitrotoluene	45.5	51	Hrynakowski and Kapuściński [12]
Trinitro-*m*-xylene	82.2	76.4	Jefremov and Tikhomirova [9]

وقد درس Khaibashev و Bogush نظاماً مؤلف من ثلاثة عناصر مع m- ثنائي نيترو البنزين وقد وجدا البنى التصلدية الثلاثية التالية :

1- : 9 % من ثلاثي نيترو -m- الزايلين ، 9 % تيرتيل ، 82 % m- ثنائي نيترو البنزين بدرجة إنصهار 80.6°م .

2- : 18.5 % من 8.0 ثنائي نيترو نفتالين ، 7 % التيرتيل ، 74.5 m- ثنائي نيترو البنزين بدرجة انصهار 74.5°م .

3- : 8.5 % من ثلاثي نيترو -m الزايلين ، 75 % من m- ثنائي نيترو البنزين ، 16 % من Penta erythritol tetra nitrate . بدرجة انصهار 79.5°م .

4- : 16.4 % من 8.1 ثنائي نيترو نفتالين 12.5 % من رباعي نترات بنتا إيرثرتيول-Penta erythritol 71% من ثنائي نيترو البنزين , بدرجة انصهار 69°م

5- : 5 % من ثلاثي نيترو -m الزايلين ، 43 % من حمض البكريك ، 52 % من m- ثنائي نيترو البنزين بدرجة إنصهار 57.6°م .

يمكن فصل -m ثنائي نيترو البنزين عن الأيسومر -o بواسطة الفصل الكروماتوغرافي–الورقي أي بالامتزاز في طبقات مختلفة التلونFrance ، والحالة المتحركة وذلك لكونها مؤلفة من كحول الإيثيل والماء وحمض الخل .

ب . خواص ثنائي نيترو البنزين الكيمياوية :

إن m- ثنائي نيترو البنزين هو الأقل مفاعلية من بين الصيغ الثلاثة الأيسومرية لثنائي نيترو البنزين وذلك لإن مجموعاته من النيترو تكون في موقع meta بالنسبة لبعضها البعض . ومثل معظم مركبات النيترو ، فإن الأيسومرات الثلاثة تكون مقاومة للحموض المركزة وحساسة بالنسبة للقلويات . وعندما تعالج بالقلويات فإن ثنائي نيترو البنزين -o و-p تتحول ببطء إلى -o و-p نيترو فينول ، بينما يتشكل مع الأمونيا نيترو الأنيلين -o و-p . تستمر هذه التفاعلات ببطء عند درجة حرارة الغرفة وبسرعة أكبر عند التسخين .

NO_2 NaOH NH_3

لا يخضع -m ثنائي نيترو البنزين لمثل هذا التفاعل . وقد تم الاستفادة من هذه الميزة في الماضي من أجل فصل m- نيترو البنزين عن أيسومرته . وقد تم تحريك (هز) ثنائي نيترو البنزين بـ 0.5−1.0% من محلول NaOH عند حوالي الدرجة 80°م وأما الأيسومرات -o و-p فقد تم استخلاصها كنيتروفينات مماثلة ومرافقة . إلا أن هذه الطريقة لم تكن فعالة وذلك لأن ثنائي نيترو البنزين المنقّى له درجة إنصهار منخفضة (80°م) وقد تم استبدالها بطريقة سلفيت الصوديوم .

يتفاعل m- ثنائي نيترو البنزين مع 20 % من محلول هيدروكسيد الصوديوم فقط عندما يكون مغلياً . وتختزل واحدة من مجموعاته ويتشكل 3،3َ ثنائي نيترو أزوكسي البنزين (Klinger وPitschke) .

N=O
O
O_2N
O_2N

وفي المحلول الكحولي يضيف جزيء من m- ثنائي نيترو البنزين جزيء من إيثوكسيد الصوديوم ليشكل منتج إضافة ذو الصيغة : $C_6N_4(NO_2)_2.C_2H_5ONa$ (Giua) .

يتفاعل m- ثنائي نيترو البنزين مع سيانيد البوتاسيوم في محلول كحول الميثل أو الإيثل ، ويتشكل ميثوكسي نيترو بنزو النتريل (de Bruyn ، 1904)

NO_2 CN OCH_3

يتفاعل ثنائي نيترو البنزين أورثو وبارا مع سلفيت الصوديوم ليشكل حموض نيترو سلفونيك المماثلة :

NO_2 NO_2 + $\xrightarrow{Na_2SO_3}$ NO_2 $SO_3Na + NaNO_2$ (2)

NO_2 NO_2 + $\xrightarrow{Na_2SO_3}$ NO_2 SO_3Na (3)

وحسب رأي Golosenko (بعد orloa) يتفاعل m- ثنائي نيترو البنزين مع سلفيت الصوديوم عند الدرجة 70°م وذلك حسب المنهج التالي :

(4 أ)

NO_2 NO_2 $+ Na_2SO_3 + H_2O \longrightarrow$ NO_2 NO_2 SO_3Na + 2NaOH

(I)

$$C_6H_3(NO_2)(SO_3Na)\text{-}N(OH)SO_3Na + Na_2SO_3 \longrightarrow C_6H_3(NO_2)(SO_3Na)\text{-}NHSO_3Na + Na_2SO_4$$

(b 4)

(II)

$$C_6H_3(NO_2)(SO_3Na)\text{-}NHSO_3Na + H_2O \longrightarrow C_6H_3(NO_2)(SO_3Na)\text{-}NH_2 + NaHSO_4$$

(c 4)

III

والتفاعل الجانبي يعطي m- نيترو الأنيلين :

$$C_6H_4(NO_2)_2 + 2NaSO_3 + H_2O \longrightarrow C_6H_4(NO_2)\text{-}N\text{-}SO_3Na + Na_2SO_4 + NaOH$$

(d 4)

$$C_6H_4(NO_2)\text{-}N(OH)\text{-}SO_3Na + Na_2SO_4 \longrightarrow C_6H_4(NO_2)\text{-}NHSO_3Na + Na_2SO_4$$

(e 4)

$$\text{m-}NO_2C_6H_4NHSO_3Na + H_2O \xrightarrow{H^+} \text{m-}NO_2C_6H_4NH_2 + NaHSO_4$$

(IV)

كذلك نتيجة لحلمهة (I و II) يمكن أن يتشكل حمض نيترو فينول سلفونيك (V).

(V) 4-OH-2-NO2-C6H3SO3H: OH, NO_2, SO_3H

ونسبة المركبات هي : (III) ، 80 % ، (IV) ، 13 % ، (V) ، 7 % .

وبما أن m ثنائي نيترو البنزين يتفاعل مع سلفيت الصوديوم بصعوبة كبيرة فإن التفاعل يستخدم اليوم من أجل إبعاد وإزالة الأيسومرات -o و-p من ثنائي نيترو البنزين التجاري .

TABLE 36

ADDITION PRODUCTS OF DINITROBENZENE ISOMERS

Second component	o-Dinitrobenzene		m-Dinitrobenzene		p-Dinitrobenzene	
	composition of the products	m.p. °C	composition of the products	m.p. °C	composition of the products	m.p. °C
Acenaphthene	none	—	1:1	72.3	none	—
Phenanthrene	none	—	none	—	1:3	81.5
Naphthalene	none	—	1:1	50.5	1:1	ca. 117
Aniline	none	—	1:1	41.5	none	—
o-Phenylenediamine	none	—	3:2 (unstable)	58.3	none	—
m-Phenylenediamine	none	—	1:2 (unstable)	36.2	1:2	
p-Phenylenediamine			none	—	1:1	114
α-Naphthylamine	none	—	none	—	1:1	81
β-Naphthylamine	none	—	1:1	63.8	1:1	91

يستخدم m- ثنائي نيترو البنزين من أجل تحديد وتعيين بعض مركبات كيتو ستيروئيدات (androsterone ، pregnandione ، estrone ، Cortisone ... إلخ) . ويظهَّر لوناً أزرقاً بوجود هيدروكسيد البوتاسيوم . ويعتبر هذا تعديلاً لتفاعل Janovsky الذي اقترحه Zimmermann من أجل هذا الهدف الخاص .

يتفاعل m ثنائي نيترو البنزين مع الأمونيا السائلة ليعطي محلولاً أرجواني اللون حاوي على أنيون إضافة . وتشكل مركبات ثنائي نيترو البنزين مركبات إضافة مع هيدروكربونات ذات الحلقات المكثفة بالإضافة إلى الأمينات العطرية، ونيترو البنزين -p الداخل إلى التفاعل بسهولة كبيرة و o- ثنائي نيترو البنزين . إن مركبات الإضافة المشكلة بواسطة ثنائي نيترو البنزين مع مركبات متعددة قد درسها Kermann وأتباعه بشكل مكثف ، Szperl . Giua ، Hrynakowski و Kapuscinski . وهناك عدد من منتجات الإضافة الموضحة في الجدول 36 .

يشكل كذلك m- ثنائي نيترو البنزين منتج إضافة مع نيترو البنزين ، الذي حسب رأي Lehmstedt يحتوي على مول واحد من m ثنائي نيترو البنزين و 2مول من نيترو البنزين وتبلغ درجة انصهاره 25°م .

ج . سمية ثنائي نيترو البنزين :

إن ثنائي نيترو البنزين ، المنتج التجاري الذي يتألف من ثنائي نيترو البنزين ، يعتبر واحداً من أهم المواد السامة الصناعية وقد كان السبب وراء العديد من الحالات المميتة . وقد يكون التسمم بواسطة استنشاق الأبخرة أو بواسطة الامتصاص عبر الجلد ، على الرغم من القابلية الطيّارة القليلة لثنائي نيترو البنزين، فإن مقدار من تركيز منخفض يصل إلى 1ملغ/م^3 قد يكون كافياً من أجل تسبب حالة تسمم حادة لذا يجب الحرص الشديد من أجل تجنب التراكيز السامة .

إن ثنائي نيترو البنزين هو مادة سمية قوية ، يؤثر على الدم والكبد ، وهو يؤدي إلى تشكل methaemoglobin والذي يمكن رؤيته من خلال زوال اللون الأزرق للشفاه ، الأغشية المخاطية ، وكذلك وجه الضحية .

ومن خلال إجراء التجارب على الكلاب وجد كل من Kiese وتلاميذه أن الحقن تحت الجلد من m- ثنائي نيترو البنزين والمعطاة بكميات 0.2 – 6 ملغ / كغ ولفترة طويلة تسبب الأنيميا ، ضرر للكبد , الشلل وحدوث تقلصات ، وعند اختبارها على الفئران ، استطاعا أن يؤكدا أن الحيوانات تعاني من تسمم كحولي مزمن وقد كانت أكثر حساسية لـ m ثنائي نيترو البنزين من الفئران العادية .

والعكس كان صحيحاً ، حيث كان التأثير المخدر للكحول أقوى عندما كانت الفئران ضحايا لتسمم مزمن بـ -m ثنائي نيترو البنزين ، وبالنسبة لـ Koelsch فإن التسمم الصناعي المزمن بثنائي نيترو البنزين قد يظهر بصيغتين ، واحدة منهما تؤدي وانحلال الهيموغلوبين وفي حالات متعددة يتلوه شفاء في غضون 1–2 أسبوع ، وفي الحالات الحادة تظهر الأعراض بسرعة وتتبع بالموت في غضون بضعة ساعات ، وهناك صيغة أخرى سامة لثنائي نيترو البنزين وتتميز بالأعراض المؤجلة والتي قد تظهر في غضون شهر إلى ثلاثة أشهر وذلك بعد التعرض للإصابة .

وفي غضون 1−3 أسابيع وبعد أن تظهر الأعراض الأولى ، يحصل تلف للكبد وتكون النساء أكثر عرضة لهذا النوع من التسمم . وقد يستمر المرض لمدة أسبوعين تقريباً ويكون المرض بحالة متوسطة بينما الحالات الحادة لكن الغير القاتلة قد تستمر لمدة 2شهر . ويستخلص بعض من ثنائي نيترو البنزين بشكل غير متبدل مع البول بينما يخضع جزء منه لاختزال جزئي في الجسم ليتحول إلى مشتق هيدروكسيل الأمين الأكثر سمية .

(5)

NO_2 ، NO_2 ⟵ NO_2 ، NHOH

خلال الحرب العالمية الأولى عندما كان يتم تصنيع ثنائي نيترو البنزين ومن ثم استخدام بشكل واسع ، حدثت حالات عديدة ولا تحصى من التسمم في ألمانيا وحالات التسمم قد حدثت وغالباً ما كانت قاتلة ومميتة وذلك على الرغم من
أن المصانع كانت مزودة بعوامل سلامة ومهواة وكذلك العمال الذين التزموا بمعايير السلامة والأمان مثل ارتداء قفازات الحماية واستخدام الخوذ لمنع استنشاق الغبار وأبخرة المواد .

وعلى الرغم من عدم توفر بيانات ومعلومات إحصائية عن كامل فترة الحرب إلا أنه هناك معلومات وبيانات حول حالات تسمم في أثناء تصنيع واستخدام ثنائي نيترو البنزين .

فمثلاً من بين 4000 عامل في وحدات الأمينة في "بافاريا" حوالي 2000 عامل قد تسمموا بثنائي نيترو البنزين وفي وحدات أخرى من مصنع آخر وفي غضون شهر واحد من عام 1917 ، تم تسجيل 30 حالة تسمم وبنسبة 46.8 % من مجموع العاملين .

وقد لوحظ أيضاً أن التسمم يحدث غالباً في الأيام الحارة أكثر منه في الأيام الباردة وذلك بسبب الضغط البخاري العالي للمركب في درجات الحرارة العالية

ومثلاً : تم تسجيل العديد من حالات التسمم في واحد في مصانع ألمانيا التي تستخدم ثنائي نيترو البنزين وذلك في أشهر متعددة من عام 1917 و 1918 وهي معطاة في الجدول 37 .

وقد أوضحت الملاحظات أن النساء يكن أكثر حساسية لثنائي نيترو البنزين أكثر من الرجال .

والتسمم بثنائي نيترو البنزين يؤدي إلى زيادة الحساسية ويجعل الشخص المعاني أكثر عرضة للتسمم المتكرر وخاصة عند الأشخاص الذين تقل مقاومتهم .

ومن بين 179عاملاً في مصنع ألماني والذين قد تعرضوا للتسمم في عام 1918 ، فإن 146 منهم قد تسمموا لأول مرة ، 10 منهم للمرة الثنائية ، 12 منهم للمرة الثالثة وامرأتان للمرة الرابعة .

TABLE 37

STATISTICS OF CASES OF POISONING CAUSED BY DINITROBENZENE

Year	Month	Poisoned by dinitrobenzene	
		number	% of the personnel
1917	March	16	16.6
	April	15	13.6
	May	12	13.8
	June	24	30.8
	July	14	12.6
	August	19	21.2
	September	17	12.2
	October	9	8.2
	November	5	4.6
	December	3	2.3
1918	January	10	7.3
	February	19	12.5
	March	19	10.0
	April	16	11.7
	May	21	16.4
	June	19	13.3
	July	20	10.0
	August	27	17.4
	September	2	1.4
	October	6	5.8

د . خواص ثنائي نيترو البنزين الانفجارية :

من بين ميزات مركب ثنائي نيترو البنزين ، هناك الميزة التي تظهر حساسية منخفضة اتجاه الاحتكاك والتصادم ولهذا السبب فقد جرت محاولات من أجل استخدامه في قنابل الخرق التدريعية ، إلا أن العلماء قد فشلوا بسبب هاتين الميزتين ونقصد بهما : السميَّة العالية وصعوبة التفجير الفعال والكامل بواسطة البدء بمفجر (كبسولة تفجير) عادية , وهكذا فإن ثنائي نيترو البنزين -m حتى عندما يضغط إلى كثافة 1.44 فإنه يتطلب كبسولة تفجير ثانوية وإضافية .

هـ . حساسية ثنائي نيترو البنزين للارتطام والتصادم :

بالنسبة لـ Wöhler و wenzelberg فإن الطاقة (القدرة) الارتطام لكل وحدة مساحة واللازمة من أجل البدء بـ 50 % من الانفجار تبلغ 19,5 كغ / سم^2 . وعلماء آخرون أكدوا أن القيمة النسبية للطاقة اللازمة من أجل البدء بواسطة

الارتطام تبلغ 120 مقارنة مع 100 من أجل حمض البكريك . قد يستمر التفكك الانفجاري لثنائي نيترو البنزين وذلك كما يفترض Kast حسب المعادلة التالية :

$$10C_6H_4(NO_2)_2 = 10CO_2 + 38CO + 10CH_4 + C_2H_2 + HCN$$

$$5.5H_2 + 14.5N_2 + 2NH_4HCO_3 + 33C + O_2 \qquad (6)$$

حيث : O_2 = 870 كالوري / كغ .

Vo = 670 لتر / كغ .

t = 2500°م .

f = 7035 .

تمدد كتلة الرصاص يبلغ 250 سم^3 .

كما تبلغ النسبة العليا للانفجار : 6100 م / ثانية .

و . تحضير ثنائي نيترو البنزين :

حضر Deville أولاً ثنائي نيترو البنزين في عام 1841 وذلك بمعالجة البنزين بحمض النتريك المركز وتسخينه إلى درجة الغليان ، وبعد ذلك بقليل حصل Muspratt و Hofmann على ثنائي نيترو البنزين وذلك باستخدام مزيج من حمض النتريك والسلفوريك من أجل النترجة .

وقد كان يعتقد ولوقت طويل أنه تم تقديم مادة متجانسة إلا أنه في عام 1874 وجد كل من Zincke و Rinne وكذلك Körner أنه تتشكل الأيسومرات o و p مع الكميات الكبيرة من m- ثنائي نيترو البنزين . إن الشروط والظروف من أجل تحضير ثنائي نيترو البنزين قد درسها كل من Beilstein و Kur batove في عام "1875" وقد قاموا بإذابة جزء واحد حجماً من البنزين في 2جزء حجماً من حمض النتريك (الوزن النوعي = 1.52) وبعد التبريد تضاف 3.3 أجزاء حجماً من حمض الكبريت . وحول إمكانية تشكل كمية معينة من ثلاثي نيترو البنزين كشائبة في ثنائي نيترو البنزين فقد درسها وقدمها Hepp في 1882 .

تفحص كل من هولمان و Bruyn تأثير شروط وظروف النترجة على كمية الأيسومرات المتشكلة . وعندما تتم معالجة نيترو البنزين بحمض النتريك أو مزيج النترجة عند درجة حرارة تنخفض أو ترتفع فوق درجة حرارة الغرفة ، فإنه يستحصل على النسب التالية من الأيسومرات (الجدول 38) .

ومن المعلوم أن درجات الحرارة العالية تفرز تشكل الأيسومر -o على حساب الأيسومر -m .

ثم أن وجود حمض الكبريت في مزيج النترجة يؤدي إلى زيادة طفيفة في كمية الأيسومر -m المتشكل ويحدث انخفاض مرافق في إنتاج الأيسومر -o .

وقد أجرى Wyler العديد من الأبحاث والدراسات حول نترجة البنزين وقد وُجد أنه في أثناء نترجة البنزين أو نيترو البنزين صناعياً فإنه يستحصل على منتج حاوي على نسبة تفوق 12% من الأيسومر o و-p . وهذا يناقض تماماً الرأي الذي يقول أن ثنائي نيترو البنزين يحتوي فقط على 1% من -o ثنائي نيترو البنزين و3% من -p ثنائي نيترو البنزين .

TABLE 38

RESULTS OF THE NITRATION OF NITROBENZENE TO DINITROBENZENE UNDER VARIOUS CONDITIONS

Nitrating agent	Temperature °C	Isomer content, %		
		meta	*ortho*	*para*
Nitric acid	0	93.2	6.4	0.5
	30	90.9	8.1	1.0
Nitric and sulphuric acids	0	93.9	4.8	1.7
	40	91.8	6.8	1.4

وقد أثبت Wyler من خلال العديد من التجارب والاختبارات حول نترجة نيترو البنزين غل ثنائي نيترو البنزين أن محتوى الأيسومر o و p في المنتج قد تختلف وتتغير من 5 إلى 15% وذلك بالاعتماد على شروط وظروف التفاعل .

وعند درجات حرارة منخفضة مثل −17°م تتشكل كميات مكافئة من الأيسومرات o و p . بينما يفضل تشكيل الأيسومر -o في درجات الحرارة العالية وهذه النتائج تنطبق وتتفق مع الملاحظات الأولى والمبكرة التي أبداها هولمان

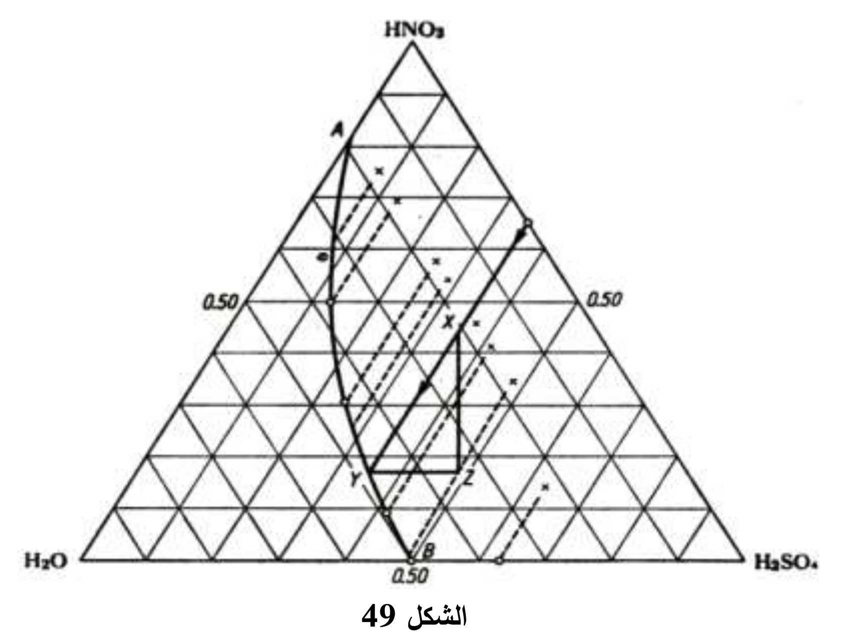
و Bruyn (31) والنتائج التي استحصل عليها Wyler موضحة في الجدول 39 .

TABLE 39

RESULTS OF THE NITRATION OF NITROBENZENE UNDER VARIOUS CONDITIONS (WYLER)

Nitration temperature, °C	Weight of nitrobenzene g	Nitrating mixture				Period of nitration hr	M.p. °C	Composition of the product, %		
		Sulphuric acid		Nitric acid						
		g	Concentration %	g	Concentration %			*meta*	*ortho*	*para*
−17 to −10	24.6	150	105	25	96	4.00	86.9	95.1	2.5	2.4
−5	"	"	"	"	"	2.00	86.8	94.7	3.5	1.8
25–29	"	"	"	"	"	1.75	85.0	92.6	5.0	2.4
65–69	"	500	100	250	"	1.50	83.0	89.3	7.7	3.0
65–75	"	900	98	284	88	1.50	82.1	89.2	8.7	2.1
90–100	"	"	"	"	"	1.50	80.0	87.0	11.8	1.2
108–113	"	"	"	"	"	1.25	81.2	87.6	10.2	2.2
124–129	"	"	"	"	"	0.75	79.9	85.7	13.9	0.4

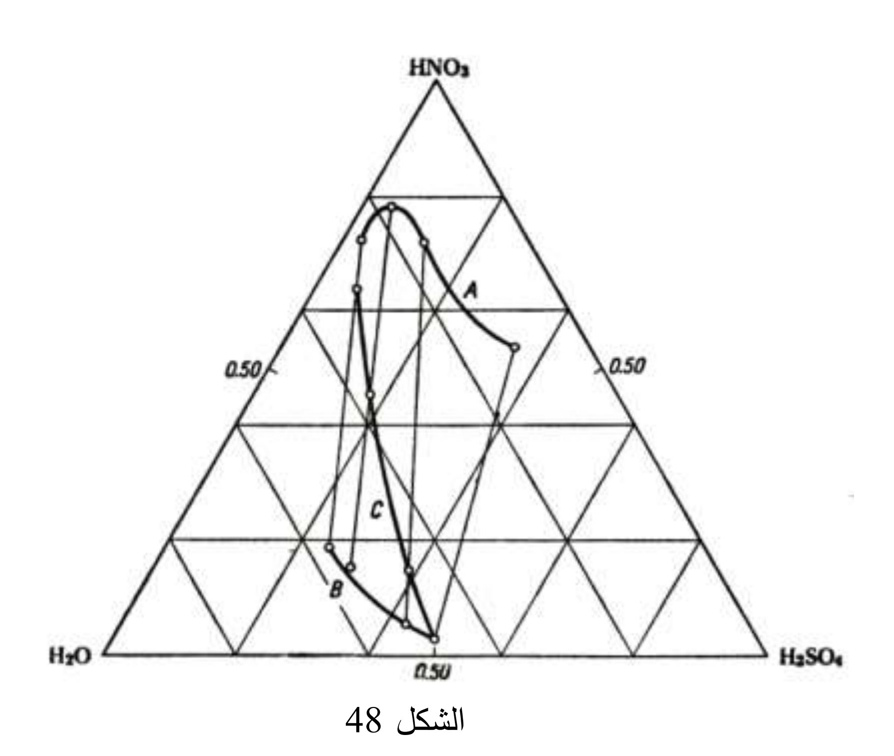
وفي عام 1933 قام كل من Hetherington و Masson بدراسة منهجية حول نترجة نيترو البنزين إلى ثنائي نيترو البنزين وذلك باستخدام نسبة ومعدلاً كبيراً من حموض الكبريت والماء .



الشكل 49

وقد أوضحوا نتائجهم على منحني خاص "بالتفكك النهائي" والذي بعده لا يحدث أي تفاعل (الشكل 27) كذلك أوضحوا التغير والتبدل في التفكك المولي للحمض خلال النترجة (الشكل 48) .

فمثلاً حمض ذو تفكك أولي (مبدئي) سوف يقوم بنترجة نيترو البنزين حتى يتحرك تركيبه على طول الخط المتوازي XY ويصل إلى Y وعندها يتوقف عملياً عن التفاعل . والشكل 49 يعطي التركيب المولي للحمض الموجود في كل من الطبقة الحمضية والعضوية على حد سواء .



الشكل 48

وقد أعطيت نسبة النترجة في الشكل 28 وعملياً من أجل نترجة البنزين ، يمكن استخدام مزيج نترجة ذو التركيب التالي :

HNO_3 18 % .

H_2SO_4 80 % .

H_2O 2 % .

بنسبة حوالي 10 % زيادة على الكمية النظرية ، وقد يستحصل على ثنائي نيترو البنزين o و p من نيترو الأنيلين المرافق على شكل طبقتين : إما بواسطة الديازة Misenheimer و Patzig أو بواسطة الأكسدة Bamberger و Hübner ، Witt و Kopetschni .

$$NH_2\text{-}C_6H_4\text{-}NO_2 \xrightarrow{HONO} NH_2.CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}NO_2 \xrightarrow{Cu_2O} NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}NO_2 \quad (7)$$

$$NH_2\text{-}C_6H_4\text{-}NO_2 \xrightarrow{(NH_4)_2S_2O_8} NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}NO_2 \quad (8)$$

النترجة على مرحلتين في جهازي نترجة :

يتم تحضير ثنائي نيترو البنزين صناعياً بواسطة النترجة على مرحلتين :

بنزين ← نيترو البنزين ← ثنائي نيترو البنزين

وبهذه الطريقة ، فإن الشروط التشغيلية تكون أكثر أماناً خلال العملية ويمكن لضبط الحمض أن يكون أكثر فعالية وكفاءة .

العملية الأولى : ونعني بها نترجة البنزين إلى نيترو البنزين ، وقد ذكرت سابقاً .

والمرحلة الثنائية من العملية أي نترجة نيترو البنزين إلى ثنائي نيترو البنزين بواسطة الطريقة التي أوردها Höchst (I.G Farbenindustrie) وهي مذكورة أدناه .

حيث يضخ نيترو البنزين إلى صهريج بسعة 5 م^3 مبطن بصفائح رصاصية ويلقم 3660 كغ من نيترو البنزين من الصهريج إلى جهاز النترجة بطاقة 10م^3

والحاوية على الحمض الواهن من عملية النترجة السابقة يحرك المزيج بسرعة كبيرة ، وخلال هذه العملية يحدث استخلاص لثنائي نيترو البنزين من الحمض الواهن . وبعد مرور ساعة واحدة من التحريك يسمح لمحتويات جهاز النترجة أن تبقى في حالة راحة لمدة ساعة واحدة وخلال هذه الفترة يحدث انفصال للسائل إلى طبقتين ، الطبقة السفلى : هي طبقة الحمض وتصرف إلى خزان الواهن ذو السعة 25 م^3 وبعد ذلك 6500 كغ من مزيج النترجة ذو التركيب : HNO_3 30 % .

H_2SO_4 67 % .

H_2O 3 % .

يتم تلقيمها ببطء إلى داخل النترجة لفترة تتراوح من 4 إلى 5 ساعات ، بعد ذلك تبرد محتويات جهاز النترجة وتحرك بسرعة عالية ويتم الإبقاء على درجة الحرارة ما دون 40°م وذلك خلال عملية إضافة الحمض .

وبنهاية العملية قد يسمح لارتفاع بدرجة إلى الدرجة 80°م ، وبعد أن يضاف كامل الحمض تحرك محتويات جهاز النترجة ثنائية في الدرجة 80 –90°م وذلك حتى تكتمل نترجة نيترو البنزين إلى ثنائي نيترو البنزين ، ويمكن تحقيق هذا ضمن 1 إلى 2 ساعة . ويتم اختبار نيترو البنزين بواسطة الشم .

بعد إكتمال عملية النترجة ، تضاف 100 لتر من الماء بشكل تدريجي خلال ساعة واحدة ويحتفظ بدرجة الحرارة عند الدرجة 80 – 90°م . يسمح لمحتويات جهاز النترجة بالبقاء عند درجة الحرارة المذكورة أعلاه لمدة ساعة واحدة . بعد ذلك تصرَّف الطبقة السفلى أي طبقة الحمض الواهن ، إلى صهريج والذي يمكن لها أن تنتقل منه بواسطة هواء مضغوط إلى جهاز نترجة من أجل عملية النترجة التالية ، والمنتج المتروك في جهاز النترجة يمرر إلى وحدة التنقية حيث يغسل بالقلوي وينقَّى بواسطة السلفنة وأخيراً يتم تجفيف المنتج .

التنقية : يتم غسل ثنائي نيترو البنزين بمحلول من هيدروكسيد الصوديوم حسب الطريقة التالية :

يتم تدوير ثنائي نيترو البنزين المصهور والخام في جهاز النترجة في وعاء محكم الإغلاق مصنوع من الحديد المبطن بالطوب والمسخن داخلياً بواسطة ملف بخاري من الستانلس ستيل ، وينقل من هذا الوعاء بواسطة أنابيب من الستانلس ستيل مسخنة بخارياً إلى صهريج الغسيل ذو السعة 16م^3 .

والمملوء بـ 3–4 م^3 من الماء و 400 لتر من 33 % من محلول هيدروكسيد الصوديوم المسخن إلى 50°م . يدور ثنائي نيترو البنزين في صهريج الغسل لفترة تتجاوز نصف الساعة ويترافق هذا بتحريك شديد مستمر ويجب ألا ترتفع درجة الحرارة فوق 80 – 85°م . ويجب أن يبقى المحلول طيلة الوقت في صهريج الغسل قلوياً (اختبار فينول فتائين) وإذا ما استهلك كل ثنائي نيترو البنزين الخام فإنه يجب إضافة كمية إضافية منه وبعد أن يقدم كامل ثنائي نيترو البنزين الخام إلى خزان الغسل تحرك محتوياته لفترة أخرى تتراوح من 30 دقيقة إلى ساعة .

تتم عملية سلفنة ثنائي نيترو البنزين (طريقة Griesheim) بنفس خزان الغسل ، ويضاف الماء البارد حتى تنخفض درجة الحرارة إلى 66°م وبعدها يضاف محلول من سلفايت الصوديوم المحضر بواسطة مزج 1000 – 1100 لتر من 40 % من محلول سلفيت هيدروجين الصوديوم مع 400 –500 كغ من 33 % من هيدروكسيد الصوديوم .

وخلال السلفنة يتم الحفاظ على درجة الحرارة ما بين 66 – 73°م . وبعد مرور 2 ساعة من المزج عند هذه الدرجة تبرد محتويات الوعاء إلى 50°م ، ويتبلور ثنائي نيترو البنزين المنقّى والمكرر على شكل بلورات كبيرة ودرجة الانصهار للمنتج يجب أن تكون 88 – 89°م ، ويضخ السائل الأم عبر أنبوب مسدودة بشبكة سلكية والتي تحتجز بلورات ثنائي نيترو البنزين ، بينما يُدخل السائل إلى أنبوب الخروج من خلال فاصل حيث تحتجز أية بلورات مارة ، ويغسل

ثنائي نيترو البنزين في الوعاء بشكل كامل بواسطة الشطف المتكرر بالماء والذي يضخ بعد ذلك بعيداً . وثنائي نيترو البنزين الذي يغسل الآن جيداً ويتحرر من سلفيت الصوديوم ونتريت الصوديوم المتشكل خلال عملية السلفنة ، يُصهر ويقدم إلى وعاء خاص بسعة 15سم^3 ، حيث ينفصل عن الماء المتبقي بواسطة الصفق ، ويتم اختباره للتأكد من أن الغسل كان فعالاً وكافياً بشكل كامل وذلك من خلال غلي عينة بالماء وتتبع بالتبريد والترشيح ، وناتج الترشيح يجب ألا يزيل لون المحلول من $KMnO_4$ خلال فترة الاختبار التي تصل إلى 10 دقائق .

يجفف المنتج النهائي عند الدرجة 135°م تحت ضغط مخفض بالحالة المصهورة في حوض تجفيف بسعة 16 م^3 ويستحصل من كميات المواد الخام المذكورة أعلاه على 4100 كغ من ثنائي نيترو البنزين المنصهر في الدرجة 88 – 89 °م .

النترجة على مرحلتين في جهاز نترجة واحد :

إن طريقة Griesheim (I.G.Farbenndustrie) لتصنيع ثنائي نيترو البنزين تختلف عن طريقة Höchst وذلك لأن كامل عملية النترجة بدءاً من البنزين تتم في جهاز نترجة من حديد الزهر بسعة 8 م^3 . يزود جهاز النترجة بمحرك ، يدور بسرعة 110 دورة لكل دقيقة ، وجيب يمتلك منطقة تبريد بسعة 8م^2 وملف تبريد رصاصي بمساحة 16 م^2 . وتترك كمية 2200 كغ من الحمض المتخلف عن العجنة السابقة في جهاز النترجة وتضاف كمية 1900كغ من جهاز النترجة والتي تتكون مما يلي :

HNO_3 88 % .

H_2SO_4 11 % .

H_2O 1 % .

تدخل كمية 2200 كغ من البنزين خلال فترة 4 ساعات بينما ترتفع درجة الحرارة من 25°م إلى 40°م . بعدها يسمح لدرجة الحرارة أن ترتفع تدريجياً إلى 60°م لفترة تتجاوز ساعة واحدة ، بعدها يتوقف المحرك ويسمح للمحتويات أن تستقر ويصرف الحمض المتبقي إلى وعاء غسيل مبطن بالرصاص (A) بسعة 12 م^3 حيث يغسل بالبنزين أو نيترو البنزين ، ويضاف بعد ذلك إلى نيترو البنزين الخام المتبقي في جهاز النترجة كمية 5000 – 6000 كغ من مزيج النترجة وتكون الإضافة تدريجية لفترة تتجاوز 3 ساعات ومع ارتفاع لدرجة الحرارة من 25°م إلى 40°م ، والمكونات الأساسية للمزيج هي :

HNO_3 33 % .

H_2SO_4 67 % .

ويجب أن ترتفع درجة الحرارة إلى 90°م ويتم إبقائها عند هذه الدرجة لمدة ساعة واحدة ، بعدها تختبر العينة بواسطة التقطير البخاري لمعرفة وجود نيترو البنزين فيها . إن كمية مزيج النترجة المستخدمة تعتمد على الكمية الفعلية من HNO_3 فيها وعلى نتيجة الاختبار .

وعندما تستقر العجنة فإن الحمض المتخلف يصرف إلى صهريج الغسل (A) حيث يجمع الحمض المتبقي عن ثلاثة أو أربعة عمليات نترجة وحيث يغسل كامل الحمض بنيترو البنزين .

بعد ذلك يصرف ثنائي نيترو البنزين إلى صهريج غسل من الستانلس ستيل ومبطن بالقرميد (B) بسعة 12 م^3 حيث يغسل بـ 4000 لتر من الماء الساخن وبعد ذلك بكمية 4000 لتر أخرى والحاوية على NaOH الكافي وذلك لإعطاء التفاعل المتعادل وأخيراً يغسل بالماء وبعد ذلك ينقل بحالة مصهورة إلى وحدة التنقية حيث يجفف عند الدرجة 120°م و15ملم زئبقي . والمنتج يكون ثنائي نيترو البنزين الخام . إن كمية H_2SO_4 في الحمض المتبقي عن إزالة النترجة

تبلغ 80% وبعد خلطه مع حمض النيتريك يمكن استخدامه من أجل النترجة الأحادية .

التنقية : تدخل كمية 4500 كغ من ثنائي نيترو البنزين المصهور (أي شحنة واحدة من جهاز النترجة) إلى صهريج الغسل (C) والصهريج يكون بسعة 12م^3 ويجب أن يكون مصنوعاً من الستانلس ستيل ومبطن بالقرميد ومجهزاً بغطاء مغطى بالرصاص ومحراك مطلي بالرصاص أيضاً :

تدخل كمية 3000 لتر من الماء عند الدرجة 80°م فوق ثنائي نيترو البنزين مع استمرار التحريك المنتظم يسمح للمجموع أن يبرد حتى يبدأ التحبب عند الدرجة 70°م ودرجة الحرارة المضبوطة بدقة تعتمد على المحراك وعلى نوعية ثنائي نيترو البنزين . يبدأ بعدها التحبب وتقدم كمية 650 كغ من سلفيت الصوديوم بنسبة 100كغ / 15 دقيقة . وترتفع درجة الحرارة إلى 78°م ويجب أن يستمر التحريك لمدة 3ساعات أخر . يجب أخذ العينات وترشيحها وثم غسلها وتجفيفها ، ونقطة الضبط يجب أن تكون دون درجة الحرارة 88.5°م فإذا كانت منخفضة جداً تضاف كمية 25–30 كغ أخرى من سلفيت الصوديوم . تبرد محتويات صهريج الغسل بواسطة تدوير الماء ضمن الجيب (الغلاف) إلى الدرجة 20–25°م .

يضخ السائل الأم عبر شبكة سلكية ويغسل المنتج بالماء البارد . يستمر الغسل حتى يتغير اللون من الأحمر الغامق إلى الأصفر الفاتح ، تطرح سوائل الغسل القاتمة اللون والسوائل الفاتحة اللون يحتفظ بها من أجل عمليات الغسل اللاحقة . يسخن المنتج المغسول إلى الدرجة 95°م وعندما يصبح في حالة سائلة يجفف تحت ضغط مخفض .

يتألف المجفف من أوعية أسطوانية مغلفة بسعة 12 م^3 وأخيراً يتم تحويل المنتج المجفف النقي إلى قشور ، للمنتج نقطة ضبط عند الدرجة 88.5 – 89°م. يبلغ الناتج 100 كغ من ثنائي نيترو البنزين الخام وهو ناتج عن 48 كغ من البنزين (96.7 % نظرياً) ، يستحصل على 100 كغ من ثنائي نيترو البنزين

النقي من 118كغ من المنتج الخام والمنتج الخام حسب خبرة وتجربة Griesheim يحتوي على 85 % من الأيسومرميتا ، 13 % من الأيسومر أورثو 2 % من الأيسومربارا .

ثلاثي نيترو البنزين

هناك ثلاثة أيسومرات لثلاثي نيترو البنزين وهي معروفة بـ 1،3،5 ثلاثي نيترو البنزين المتناسق (sym) ثلاثي نيترو البنزين ، 1،2،4 ثلاثي نيترو البنزين و1،2،3 ثلاثي نيترو البنزين .

NO_2 O_2N NO_2 | NO_2 NO_2 NO_2 | NO_2 NO_2 NO_2

ودرجات انصهارهم هي : 122°م ، 62°م ، 127.5°م .

وكل الأيسومرات تكون بلورية وذات لون أصفر شاحب وهي سامة ، بالإضافة إلى أن sym ثلاثي نيترو البنزين يسبب تهيج حاد للجلد ، يمكن أن يتشكل 1،3،5 ثلاثي نيترو البنزين وبمردود قليل وذلك بواسطة تأثير مزيج من حمض النيتريك اللامائي وحمض الكبريت المدخن على m- ثنائي نيترو البنزين ، كذلك يتشكل الأيسومر 1،2،4 بكمية ضئيلة جداً ، ويمكن الحصول على الأيسومر 1،2،3 فقط بواسطة الطرق غير المباشرة .

على الرغم من أن sym ثلاثي نيترو البنزين هو الأكثر سهولة في الحصول عليه وكذلك الأكثر استقراراً كيماوياً من بين الأيسومرات الثلاثة ، فإنه لم يوجد له تطبيق عملي حتى الآن على الرغم من كونه مادة انفجارية قوية ويمتلك قدرة

انفجارية أعلى بقليل من قدرة TNT . وتحضيره غالي الثمن جداً ويستخدم ثلاثي نيترو البنزين في الصناعة الكيماوية العضوية فقط من أجل تحضير مواد متوسطة معينة مثل : فلورو جلوسينول .

آ . الخواص الفيزيائية لثلاثي نيترو البنزين المتناسق :

بالنسبة لـ Jefremove و Bogoyvlenskii فإن sym ثلاثي نيترو البنزين يتواجد على شكل أيسومرين واللذين ينصهران عند الدرجة 122.5°م والدرجة 106.3°م .

وهو يشكل مادة تصالبية مع مركبات عطرية منترجة بشكل عالي واستيرات نيتريك محددة الجدول (40) .

TABLE 40

EUTECTICS WITH SYM-TRINITROBENZENE

The second component	Weight % of TNB	m.p. °C	Author
m-Dinitrobenzene	47	61.9	Hammick, Andrews and Hampson[10]
Nitroglycerine	17.5	5.0	Hackel [6]
Pentaerythritol tetranitrate	70	101.1	T. Urbański [7]

إن ذوبانية ثلاثي نيترو البنزين المتناسق في مذيبات متعددة وذلك حسب رأي Orlova معطاة في الجدول (41) كما أن ذوبانية ثلاثي نيترو البنزين المتناشق في حمض الكبريت بتراكيز مختلفة معطاة في الجدول (42) وذلك حسب رأي Orlova .

ب . الخواص الكيماوية لثلاثي نيترو البنزين المتناسق :

التفاعلات مع القلوي : إن ثلاثي نيترو البنزين المتناسق مثل بقية مركبات بولي النيترو الأخرى تظهر مقاومة عالية للحموض بينما يتفاعل بسهولة مع

القلويات ، وفي عام 1881 اكتشف Hepp أولاً أن ثلاثي نيترو البنزين المتناسق يشكل مادة ملونة غامقة اللون مع كحوليت الصوديوم .

وقد عزل V.Meyer مادة مشابهة في عام 1896 عند معالجة ثلاثي نيترو البنزين المتناسق مع كحوليت البوتاسيوم وأوضح البنية التركيبية الخاصة بها :

O_2N — NO_2 — K — NO_2

إلا أن الصيغة لا يمكن أن تكون مقبولة وذلك لأنه حسب ملاحظات de Bruyn التي أبداها في 1895 فإن المنتج يتشكل فقط بوجود الكحول وصيغته الاختبارية هي التالية : $C_6H_3(NO_2)_3.CH_3OK$

اقترح Angeli في عام 1884 أن إضافة كحوليت البوتاسيوم تحدث من خلال واحدة من مجموعات النيترو :

$$—NO_2 \longrightarrow —N(\rightarrow O)(—OK)(—OCH_3)$$

وقد تم حل المشكلة أخيراً من قبل Meisenheimer في عام 1902 والذي وجد أنه بإضافة CH_3OK إلى ثلاثي نيترو البنزين يتشكل مشتق الأنيسول :

O_2N — NO_2 — N — O — O + CH_3OK ⟶ O_2N — NO_2 — N — O — O (9)

TABLE 41

SOLUBILITY OF SYM-TRINITROBENZENE (g) $C_6H_3(NO_2)_3$ IN 100 g OF SOLVENT

Solvent	Temperature, °C		
	17	50	100
Methanol	3.76	7.62	
Ethanol	2.09	4.57	
Ether	1.70	2.72 (at 32°)	
Acetone	59.11	160.67	
Carbon disulphide	0.24	0.44 (at 33°)	
Chloroform	6.24	18.42	
Benzene	6.18	25.70	
Toluene	11.86	46.31	
Pyridine	112.60	194.23	
Ethyl acetate	29.83	52.40	
Water	0.03	0.10	0.50

TABLE 42

SOLUBILITY OF SYM-TRINITROBENZENE IN SULPHURIC ACID

Temperature °C	Solubility (%) in sulphuric acid of concentration in % H_2SO_4			
	70	80	90	100
25	0.5	1.05	7.8	21.5
40	0.75	1.75	8.6	24.0
50	0.9	1.9	11.3	26.5
60	1.15	2.3	11.65	28.0
70	1.2	2.95	12.05	32.0
80	1.5	3.75	14.75	34.3
90	2.0	4.15	17.75	37.0
100	2.5	5.90	21.30	42.4

وحسب رأي Meisenheimer فإن هذه الصيغة تم تأكيدها من خلال حقيقة أن المنتج الناتج عن إضافة إيثوكسيد البوتاسيوم إلى ثلاثي نيترو الأنيسول يكون مطابقاً لمنتج إضافة ميثوكسيد البوتاسيوم إلى ثلاثي نيترو فينول . وقد أكد وجهة نظر Meisenhiemer مؤخراً عدد من العلماء مثل : Busch و Kögel و Bölian وآخرون .

تتم التفاعلات بشكل مختلف عندما يسخن ثلاثي نيترو البنزين المتناسق مع إيثوكسيد الصوديوم وتستبدل واحدة من مجموعات النيترو بمجموعة ميثوكسي أو إيثوكسي وتتشكل : 3،5 ثنائي نيترو الأنيسول أو 3،5 ثنائي نيترو الفينول .

وبشكل مماثل فإن ثلاثي نيترو البنزين يغلى مع محلول مائي من NaOH ، ويتشكل 3،5 ثنائي نيترو فينات الصوديوم مع بعض رباعي نيترو أزوكسي البنزين [de Bruyn] .

CH_2ONa → + $NaNO_2$(debruyn)(16)

(10 أ)

C_2H_5ONa → + $NaNO_2$(Blanksma) (43)

(10 ب)

NaOH →

+

(11)

وفي درجات حرارة منخفضة قد يشكل ثلاثي نيترو البنزين المتناسق منتج إضافة مع NaOH Giual وقد عزى Giua البنية والتركيب الذي يستند على اقتراحات Meisenheimer .

ويبدو أنه من الممكن لمنتجات تفاعل ثلاثي نيترو البنزين المتناسق مع NaOH أو مركبات إيثوكسيد القلوي ألا تكون مفردة بل خلطات من مركبات متعددة .

وقد وجد Busch و Kögel على سبيل المثال أن ثلاثي نيترو البنزين المتناسق كان قادراً على الإضافة ليس فقط جزيء واحد بل اثنين أو ثلاثة جزيئات من الإيثوكسيد ، ويتحد ثلاثي نيترو البنزين مع سيانيد البوتاسيوم ليشكل منتج إضافة ذو لون أحمر بلون الدم والذي يعزى إليه Meisenheimer البنية والتركيب التالي :

الأكسدة : تحول عوامل الأكسدة المعتدلة مثل سيانيد حديديك البوتاسيوم ثلاثي نيترو البنزين إلى حمض بكريك .

الإختزال : إن ثلاثي نيترو البنزين المتناسق عندما يختزل مع سلفيد الصوديوم أو الأمونيوم ، يشكل 3,5 ثنائي نيترو الأنيلين ، وبمعالجته بسلفيد الهيدروجين في المحلول الكحولي قد يتشكل ثنائي نيترو فينيل هيدروكسيل الأمين .

$$C_6H_3(NO_2)_3 \xrightarrow{H_2S} (O_2N)_2C_6H_3NHOH \qquad (12)$$

مع بولي سلفيد الصوديوم يعطي ثلاثي نيترو البنزين المتناسق مركب رباعي نيترو أزوكسي البنزين مع ثنائي نيترو الأنيلين ، ويمكن اختزال كل مجموعات النيترو الثلاثة بواسطة القصدير أو الحديد في حمض هيدروكلوريك ويتشكل ثلاثي أمينو البنزين الذي يعتبر مادة البداية من أجل تحضير وتصنيع فلورو جليسينول . ويمكن لثلاثي نيترو البنزين المتناسق أن يتفاعل مع boro hydride الصوديوم ليعطي ثلاثي نيترو هكسان الحلقي (Severine) .

تفاعل نوعي لثلاثي نيترو البنزين المتناسق:

يعطي ثلاثي نيترو البنزين المتناسق في محلول الأسيتون بسرعة لوناً أحمر مع هيدروكسيد القلوي أو الأمونيا وبغياب المذيب يظهر اللون ببطء .

مركبات الإضافة : يشكل بسهولة ثلاثي نيترو البنزين المتناسق مركبات ملونة محددة ومعرفة مع هيدروكربون ذو الحلقات المكثفة . وقد درس Kremann وأتباعه ، Jefremove وأتباعه Sudborough و Bread وأتباعهما معظم هذه التراكيب الحاوية على ثلاثي نيترو البنزين المتناسق بواسطة التحليل الحراري . والمركبات المماثلة الملونة على الأغلب تتشكل مع الأمينات العطرية بالإضافة إلى بعض الفينولات والكحولات العطرية .

يشكل ثلاثي نيترو البنزين المتناسق مركب إضافة مع نيترو البنزين بنسبة جزيئية 1:1 ، وينصهر المنتج عند الدرجة 66.3°م (Andrews ، Hammick

و Hampson) يشكل كذلك ثلاثي نيترو البنزين المتناسق منتج إضافة مع أكسيد N- البيريدين (Ross ، Kelley و Labes) .

TABLE 43
MOLECULAR COMPOUNDS WITH SYM-TRINITROBENZENE

Second component	Molecular proportion*	m.p., °C
Naphthalene	1:1	151
Anthracene	1:1	165
Acenaphthene	1:1	161
Phenanthrene	1:1	125
Fluorene	3:2	105
Aniline	1:1	125
β-Naphthylamine	1:1	161
o-Phenylenediamine	1:1	163
m-Phenylenediamine	1:1	168
p-Phenylenediamine	1:1	145.5
Diphenylamine	2:1	100.3
m-Nitroaniline	1:1	97.5
Carbazole	1:1	203
Hydroquinone	1:1	131
Resorcinol	2:1	103
Triphenylcarbinol	3:2	134.5

* The first figure is for trinitrobenzene.

وعادة ما تكون منتجات الإضافة غير مستقرة وتتفكك بسهولة الانحلال في المذيبات مثل البنزين . وتتفكك بشكل كامل إلى مكوناتهما عندما تعالج مع الحموض ، فمثلاً : يشكل الحمض المخفف فصلاً كمياً للأمين عن مركب النيترو .

إن السبب وراء كثافة اللون لمنتجات الإضافة في ثلاثي نيترو البنزين وكذلك في هيدروكربونات العطرية المنترجة بشكل عالي مع الأمينات قد درس مسبقاً .

ج . الميزات الانفجارية لثلاثي نيترو البنزين المتناسق :

بالنسبة لـ Kast فإن الميزات الانفجارية لثلاثي نيترو البنزين المتناسق توضح حسب التالي :

الكثافة : 1.63 غ/سم^3 .

حرارة الانفجار : 1065 كالوري/كغ .

حجم الغازات : 670 لتر / كغ .

حرارة الانفجار : 3540 °م .

المعدل الأعظمي الانفجاري : 700 م / ثانئية .

الضغط النوعي : 9665 م .

يبلغ اختبار كتلة الرصاص حوالي 330 سم^3 وبالمقارنة مع حمض البكريك فإنه يبلغ 108 – 111 إن الحساسية للارتطام والتصادم تكون أدنى بشكل طفيف من حساسية TNT . وبالنسبة لـ Wöhler وWenzelberg فإن طاقة الارتطام التي تبلغ 12.1 كيلوغرام / سم^2 تكون ضرورية لإنتاج وتقديم انفجاراً بنسبة 50 % . وهكذا بالمقارنة مع حمض البكريك (100) فإنه تأثره (حساسيته) النسبي يبلغ 109 وطاقة الارتطام يجب أن تكون أعلى بنسبة 9 % من تلك اللازمة لتفجير حمض بكريك .

د . تحضير ثلاثي نيترو البنزين المتناسق :

النترجة المباشرة لـ m ثنائي نيترو البنزين :

إن Hepp الذي استخدم هذه الطريقة أولاً في عام 1887 ، أكد أنه كان قادراً على نترجة فقط ثلثي ثنائي نيترو البنزين المستخدم وذلك على الرغم من استخدام حمض النتريك اللامائي وحمض الكبريت المدخن ، ولم يستطع DeBruyn في عام 1894 الحصول على مردود أعلى من 50 % وذلك بمفاعلة 500غ من حمض النتريك اللامائي و 1000 غ من حمض الكبريت المدخن مع 60 غ من m ثنائي نيترو البنزين وذلك على الرغم من إنجاز العملية في غضون 5أيام (يوم واحد عند الدرجة 80 – 100°م والأيام الأربعة التالية عند الدرجة 110°م) .

يمتلك ثلاثي نيترو البنزين ميزات جيدة كمادة انفجارية وهي :

الاستقرارية العالية ، قدرة انفجارية عالية , وحساسية منخفضة للارتطام والاحتكاك . وهناك أسباب جيدة تكمن وراء الطلب على طرق إنتاج اقتصادية . وقد كانت هذه الدراسات والبحوث كثيفة خلال الحرب العالمية الأولى بشكل خاص . وقد وجد Radcliff وPollit أنه عند نترجة m ثنائي نيترو البنزين مع مزيج

من حمض النيتريك اللامائي و 60 % من الأوليوم عند الدرجة 110 – 120 °م لمدة 6ساعات ونصف يمكن الحصول على مردود بنسبة 71 % وبأنه باستخدام 20 % من الأوليوم يمكن الحصول على 56 % كمردود وبالنسبة لـ Drumond يمكن الحصول على مردود يزيد عن 29 % نظرياً وذلك كنتيجة للنترجة مع مزيج من حمض النيتريك و 20 % من الأوليوم عند الدرجة 130°م لمدة 3 ساعات .

إن النتائج التي توصل إليها Hepp ، Lobry de Bruyn و Desvergnes قد أكدها كل من T.Urbanski و Simon ، بالإضافة إلى أنه وجد كل من Radcliff و Pollitt أنه تحت شروط وظروف معينة تعطي نترجة m ثنائي نيترو البنزين منتجاً ينصهر عند الدرجة 61°م .

والذي لم يكن الأيسومرا 2,4 ، بل وكما اقترحوا ، التعديل الأيسومري لـ sym ثلاثي نيترو البنزين إلا أنه تم إثبات أن هذا الرأي خاطئ ، فقد أثبت Gibson و T.Urbanski و Simon أن المنتج الذي ينصهر عند الدرجة 61°م والمشكل في أثناء نترجة m- ثنائي نيترو البنزين هو ببساطة خليط من m- ثنائي نيترو البنزين (35 – 50 %) و ثلاثي نيترو البنزين المتناسق .

وقد أورد R.Robinson أن G.Müller قام بنترجة m- ثنائي نيترو البنزين إلى ثلاثي نيترو البنزين المتناسق وذلك باستخدام خلطات لا مائية باردة من حمض النيتريك وحمض بيركلوريك .

التحضير من ثلاثي نيترو التولوين -α :

تم منح براءة اختراع لـ Chemische Fabrik Griesheim في عام 1893 لأجل تحضيره لـ ثلاثي نيترو البنزين المتناسق من ثلاثي نيترو التولوين . اعتمدت الطريقة على الحقيقة التي لاحظها Tiemann و Claus و Becker والتي تقول أنه يمكن أكسدة ثلاثي نيترو التولوين بحمض النيتريك إلى حمض ثلاثي نيترو البنزويك , والأخير يمكن إزالة الكربكسلة عنه بسهولة ليشكل ثلاثي نيترو البنزين المتناسق :

CH_3 , O_2N , NO_2 , NO_2 → $COOH$, O_2N , NO_2 , NO_2 → O_2N , NO_2 , NO_2 (13)

في طريقة Griesheim تتم أكسدة ثلاثي نيترو التولوين بواسطة حمض الكروميك وبوجود حمض الكبريت ويجب الاحتفاظ بدرجة الحرارة عند 40 – 50°م . وبتخفيف المحلول بالماء ، يترسب حمض ثلاثي نيترو البنزويك كما أن غلي الحمض في الماء يؤدي إلى انبعاث CO_2 وتشكل ثلاثي نيترو البنزين . تستعمل طريقة Griesheim عادة من أجل التحضير المخبري لثلاثي نيترو البنزين المتناسق ، إلا أنه غالي الثمن جداً لذا لا يمكن استخدامه في مجال الصناعة . ولهذا فإن ثلاثي نيترو البنزين المحضر حسب هذه الطريقة يكون مكلفاً أكثر من ثلاثي نيترو التولوين ، بينما ما يُحصل عليه من طاقة وقدرة انفجارية يكون ضئيلاً جداً .

وهناك طريقة أقل كلفة والتي نسبها كل من Garner و Abernethy إلى Koehler وتتألف من أكسدة ثلاثي نيترو التولوين بـ 90 – 92 % من حمض النتريك بوجود 93 % من حمض الكبريت عند الدرجة 190°م . إلا أنها تتطلب تسخين طويل ويستمر لمدة 40 ساعة .

هذه الطريقة لم يتم تبينها وذلك بسبب خطر الانفجار ، وفي الواقع يحدث الانفجار في المصنع الواقع في st.Chamas وذلك عندما تم القيام بالاختبارات والتجارب على مستوى شبه صناعي .

ويجب التنويه إلى أن ثلاثي نيترو البنزين المتناسق يتشكل كمنتج ثانوي لنترجة التولوين إلى ثلاثي نيترو التولوين .

التحضير من كلوريد البكريل :

بالنسبة لرأي Ullmann و Bielecki و J.Meyer فإن ثلاثي نيترو البنزين قد يستحصل عليه بإبعاد ذرة الكلورين عن كلوريد البكريل بوجود النحاس .

$$C_6H_2Cl(NO_2)_3 \xrightarrow{Cu} C_6H_3(NO_2)_3 \quad (14)$$

يتم التفاعل بنسبة 85 % من محلول الكحول عند درجة الغليان وصعوبة الحصول على كلوريد البكريل هي نقطة الضعف التي تحول دون تطبيق هذه الطريقة صناعياً .

التحضير من كلوريد البنزيل :

اقترح هذه الطريقة Bronchard وهي تتألف من نترجة وأكسدة كلوريد البنزيل :

$$C_6H_5CH_2Cl \longrightarrow o\text{-}NO_2C_6H_4CH_2Cl + p\text{-}NO_2C_6H_4CH_2Cl \xrightarrow[(O)]{HNO_3} C_6H_3(NO_2)_3 \quad \mathbf{(15)}$$

التحضير من m- الزايلين :

اقترح Giua أن ثلاثي نيترو البنزين المتناسق قد يحضر بواسطة نترجة m- الزايلين إلى مشتق ثلاثي نيترو ويتبع بأكسدة وإزالة كربكسلة .

نادراً ما تطبق هذه الطريقة وذلك لأن m- الزايلين النقي لا يكون سهل المنال ومتاح في الصناعة :

$$O_2N\text{-}C_6H(CH_3)_2(NO_2)_2 \rightarrow O_2N\text{-}C_6H(COOH)_2(NO_2)_2 \rightarrow C_6H_3(NO_2)_3 \quad (16)$$

تفاعلات تحضير أخرى :

يتشكل ثلاثي نيترو البنزين المتناسق كنتيجة للمعالجة المطوّلة للبنزين بثنائي أكسيد النيتروجين في وعاء مغلق (Wicland) . إن تحضير ثلاثي نيترو البنزين المتناسق بواسطة تدوير ألدهيد نيترو مالونيك (Hill و Torray) ذات أهمية نظرية وافتراضية فقط .

$$3NO_2\text{-}C(CHO)_2Na \xrightarrow{HCL} C_6H_3(NO_2)_3 + 3NaCL + 3H_2O + 3CO \quad (17)$$

تحضير أيسومرات ثلاثي نيترو البنزين اللاتناسقية

قد يستحصل على 1،2،4 ثلاثي نيترو البنزين فقط وبمردود معتدل وذلك بنترجة -o و p ثنائي نيترو البنزين . وقد يستحصل على منتج عالي النقاوة من 2،4 ثنائي نيترو الأنيلين (Körner و Contardi) .

$$C_6H_3(NH_2)(NO_2)_2 \xrightarrow[(HNO_3)]{HONO} C_6H_3(N_2.NO_3)(NO_2)_2 \xrightarrow{Cu} C_6H_3(NO_2)_3 \quad (18)$$

يذوب هذا الأيسومر بسهولة في الكحول أو الإيثر أقل من ثلاثي نيترو البنزين المتناسق ، ويمكن لمجموعة النيترو في الموقع (1) أن تستبدل بسهولة بمجموعة هيدروكسيل أو مجموعة أمينو .

لا يمكن الحصول على 1،2،3 ثلاثي نيترو البنزين بواسطة نترجة -o ثنائي نيترو البنزين . وقد حضر Körner و Contardi هذا الأيسومر من 2،6 ثنائي نيترو الأنيلين .

NO_2, NH_2, NO_2 —HONO→ NO_2, $N_2.NO_3$, NO_2 —Cu→ NO_2, NO_2

ويمكن لمجموعة النيترو في موقع (2) أن تستبدل بسهولة بمجموعة هيدروكسيل أو أمين .

رابعاً . مركبات رباعي نيترو البنزين :

هناك أيسومرين معروفين لرباعي نيترو البنزين وهما : 1،2،4،6 رباعي نيترو البنزين و1،2،4،5 رباعي نيترو البنزين .

NO_2, O_2N, NO_2, NO_2 NO_2, NO_2, O_2N, NO_2

ودرجات انصهارهما هي 129–130°م و188°م .

1،2،4،6 رباعي نيترو البنزين :

لقد كان Borsche هو أول من حضر 1،2،4،6 رباعي نيترو البنزين وذلك في عام 1923 . فقد قام بمعالجة بكريل هيدروكسيل أمين مع حمض النتريك اللامائي وحسب رأي Borsche فإن خطوات التفاعل هي كما يلي :

OC_2H_5, O_2N, NO_2, NO_2 → (NH_2OH، الكحول في الدرجة 80°م) → $NHOH$, O_2N, NO_2, NO_2 (20)

→ (HNO_3، تسخين بحمام مائي) → NO_2, O_2N, NO_2, NO_2

يتأكسد بكريل هيدروكسيل الأمين بمردود يصل إلى حوالي 60 % نظرياً .

حصل هولمان على رباعي نيترو البنزين بطريقة مختلفة وذلك بدءاً من بكراميد

NH_2, O_2N, NO_2, NO_2 → ($HONO$ / HNO_3) → $N_2.NO_3$, O_2N, NO_2, NO_2 → NO_2, $2N$, NO_2, NO_2 (21)

إن رباعي نيترو البنزين هو مادة بلورية تتصهر عند الدرجة 129−130°م ، وبوجود الرطوبة تتفكك بسهولة لتشكل حمض بكريك ، وعندما تغلى مع الماء فإنها تتحول وبالكامل إلى حمض بكريك ، وتتفاعل مع الأمونيا حتى ضمن درجة حرارة الغرفة مشكلة بذلك بكراميد .

وقد أعطى هولمان البيانات والمعطيات التالية حول الميزات الانفجارية لرباعي نيترو البنزين : وذلك من حيث النظر إلى الحساسية للارتطام والانفجار الذي يسببه سقوط 2 كغ من ارتفاع يقدر بـ 25سم ، التمدد والتوسع في كتلة الرصاص والمقدر : 447 سم^3 .

$$C_6H_2(NO_2)_4 \xrightarrow{H_2O} C_6H_2(NO_2)_3OH \qquad C_6H_2(NO_2)_4 \xrightarrow{NH_3} C_6H_2(NO_2)_3NH_2 \qquad (22)$$

وقد أعطى Brozozowski بيانات ومعطيات إضافية حول الميزات الانفجارية لرباعي نيترو البنزين وقد حدد نسبة الانفجار لرباعي نيترو البنزين عند كثافة تصل إلى 0.7 غ / سم^3 لتكون 5375 م / ثا وعند نفس الحد من الكثافة تبلغ النسبة الانفجارية لرباعي نيترو البنزين 3990 م / ثا والنسبة الانفجارية لثنائي نيترو البنزين تصل إلى 1795 م / ثا .

لقد ذكر تحضير رباعي نيترو البنزين أولاً من قبل Nietzki و Dietschy في عام 1900 .وقد وصف هؤلاء العلماء طريقة تحضير المركب الجديد بواسطة التفاعلات التالية :

$$C_6H_2Cl(NO_2)_3 \xrightarrow{NH_2OH} C_6H_2(NO)(NO_2)_3 \xrightarrow{HNO_3} C_6H_2(NO_2)_4 \qquad (23)$$

إن المنتج المستحصل عليه ينصهر عند الدرجة 116°م إلا أن النتائج لم يبرهن عليها الآن من قبل علماء آخرين . فمثلاً : قام Will بغلي 1،2 ثنائي نيتروزو –4،6 ثنائي نيترو البنزين مع حمض النيتريك لمدة 3ساعات ولكنه فشل في ملاحظة أي تغير في المركب ، وقد يكون هذا بسبب بنية Furoxane لمجموعة ثنائي نيتروزو -o .

1،2،4،5 رباعي نيترو البنزين :

يشكل هذا المركب بلورات صفراء لامعة وقد حضَّره Borsche و Feske وذلك عن طريق إعمال تأثير حمض النيتريك المركز على 1،3 ثنائي هيدروكسيل أمينو البنزين :

$$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2(\text{NHOH})_2 \xrightarrow{HNO_3} \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_4 \qquad (24)$$

خامساً . سداسي (هكسا) نيترو البنزين :

خلال الحرب العالمية الثنائية تم اقتراح طريقة لتصنيع هكسا نيترو البنزين في ألمانيا ويُفترض بالمنتج أن يصنع ويحضّر في المجال شبه الصناعي وذلك حسب المنهج التالي :

$$\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3 \xrightarrow{\text{اختزال جزئي}} \text{C}_6\text{H}_3(\text{NHOH})_3 \xrightarrow[\text{نترجة}]{HNO_3} \text{C}_6(\text{NO}_2)_3(\text{NHOH})_3 \xrightarrow[\text{أكسدة}]{HNO_3 + CrO_3} \text{C}_6(\text{NO}_2)_6 \qquad (25)$$

وليس هناك معلومات إضافية أخرى متوفرة عن هذه الطريقة .

إن هكسا نيترو البنزين ليس مستقراً بشكل كافي كي يستخدم عملياً وذلك لأنه يتفكك بوجود الرطوبة ليشكل ثلاثي نيترو فلورو جلوسينول .

سادساً . الميزات الحرارية الكيماوية لمشتقات نيترو البنزين :

إن قيم التسخين لتشكيل مشتقات نيترو البنزين والمعطاة أدناه قد تم حسابها من خلال القيم الحرارية التسخينية المرافقة للإحتراق (الجدول 44 ، الشكل 50)

TABLE 44

HEATS OF COMBUSTION AND HEATS OF FORMATION OF BENZENE NITRO DERIVATIVES ACCORDING TO SEVERAL AUTHORS (1)–(5)

Nitro derivative of benzene	Heat of combustion (at constant volume), kcal/mole	Heat of formation (for amorphous carbon), kcal/mole
Nitrobenzene	739.9(1)	+13.1(1)
		+ 3.9(4)
		+ 6.0(5)
o-Dinitrobenzene	702.6(1)	+16.0(1)
m-Dinitrobenzene	699.4(1)	+19.2(1)
		+24.2(2)
		+ 8.6(4)
p-Dinitrobenzene	692.5(1)	+26.1(1)
sym-Trinitrobenzene	655.6(1)	+21.1(1)
	666.1(3)	+25.8(2)
		+23.0(3)
1,2,4-Trinitrobenzene	675.9(1)	+10.8(1)

TABLE 45

HEATS OF NITRATION OF BENZENE AND ITS NITRO DERIVATIVES

Starting product	Nitration product	Heat of reaction kcal/mole
Benzene	Nitrobenzene	+27.0
Nitrobenzene	*m*-Dinitrobenzene	+25.6
Nitrobenzene	*o*-Dinitrobenzene	+22.4
Nitrobenzene	*p*-Dinitrobenzene	+32.5
m-Dinitrobenzene	sym-Trinitrobenzene	+21.4
o-Dinitrobenzene	1,2,4-Trinitrobenzene	+14.3
p-Dinitrobenzene	1,2,4-Trinitrobenzene	+ 4.2

وبالاعتماد على القيم المذكورة أعلاه حسب كل من Garner و Abernethy القيم التسخينية المرافقة للنترجة (الجدول 45 ، الشكل 50) وقد حددوا القيم التسخينية للتبلور فمثلاً وجدوا أنه من أجل نيترو البنزين تكون القيمة 2,78 كالوري/مول ومن أجل m- ثنائي نيترو البنزين تكون 4,87 كالوري / مول .

Heats of formation — Benzenes (solid), (liquid); Toluenes (solid), (liquid), (ortho), 2.4, (α); Phenols (solid), (liquid); Methylanilines

Number of (NO₂) groups

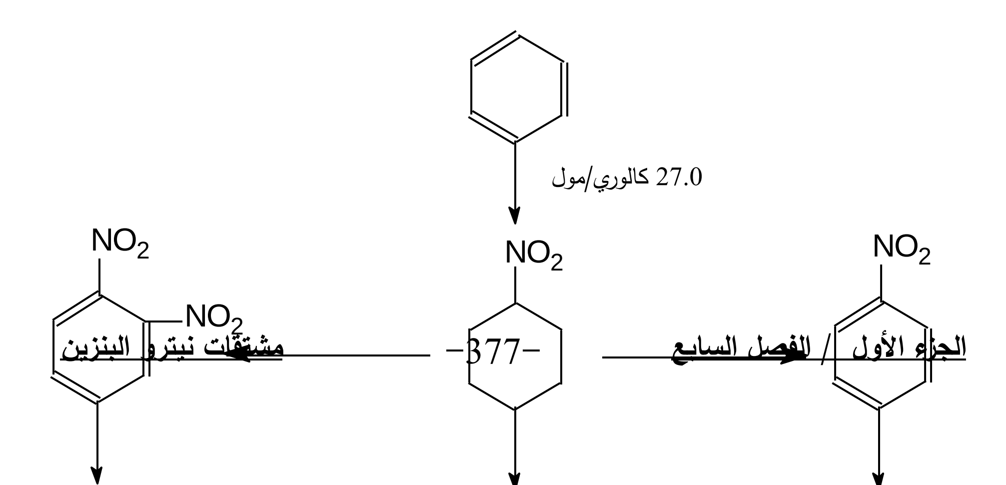
(a)

Heats of nitration — Toluenes (commercial nitration) (liquid); Benzenes (solid); Phenols (solid); Methylanilines (solid)

Number of (NO₂) groups

(b)

وبالاستناد على هذه البيانات والمعطيات للجدول التالي للرسم البياني التالي للكيمياء الحرارة لنترجة البنزين إلى ثلاثي نيترو البنزين يمكن أن نوضح ذلك حسب التالي :



32.5 كالوري/مول 22.4 كالوري/مول

4.2 كالوري/مول 25.6 كالوري/مول 14.3 كالوري/مول

21.4 كالوري/مول

وبالاعتماد على القيم المذكورة أعلاه حسب كل من Garner وAbernethy القيم التسخينية المرافقة للنترجة (الجدول 45 ، الشكل 50) وقد حددوا القيم التسخينية للتبلور فمثلاً وجدوا أنه من أجل نيترو البنزين تكون القيمة 2,78 كالوري/مول ومن أجل m- ثنائي نيترو البنزين تكون 4,87 كالوري / مول .

الفصل الثامن

مشتقات النترو من التولوين

يمكن إنتاج مجموعة أو مجموعتين أو ثلاثة مجموعات من النترو وذلك باتباع طريقة النترجة المباشرة للتولوين . يمكن الحصول على رباعي نترو التولوين فقط بواسطة الطرق غير المباشرة .

ومن بين كل مشتقات النترو من التولوين ، هناك ثلاثي نترو التولوين والذي يعتبر الأهم كمادة انفجارية وهو الأكثر استخداماً كمادة انفجارية عالية من بين تلك المواد المشتقة من المركبات العطرية .

وهي مشهورة ومعروفة لأنها بسيطة وأكثر أمناً وسلامة في أثناء التحضير والتصنيع كما أن لها قدرة انفجارية عالية وفوق كل هذا وذاك بسبب استقرارها الكيماوي العالي وحساسيتها المنخفضة للارتطام والاحتكاك والذي يجعل منه آمناً في أثناء المعالجة ، بالإضافة إلى ذلك ، فإن سميته منخفضة وبهذا يفضل استخدامه على مشتقات النترو من البنزين .

أولاً . نيترة التولوين :

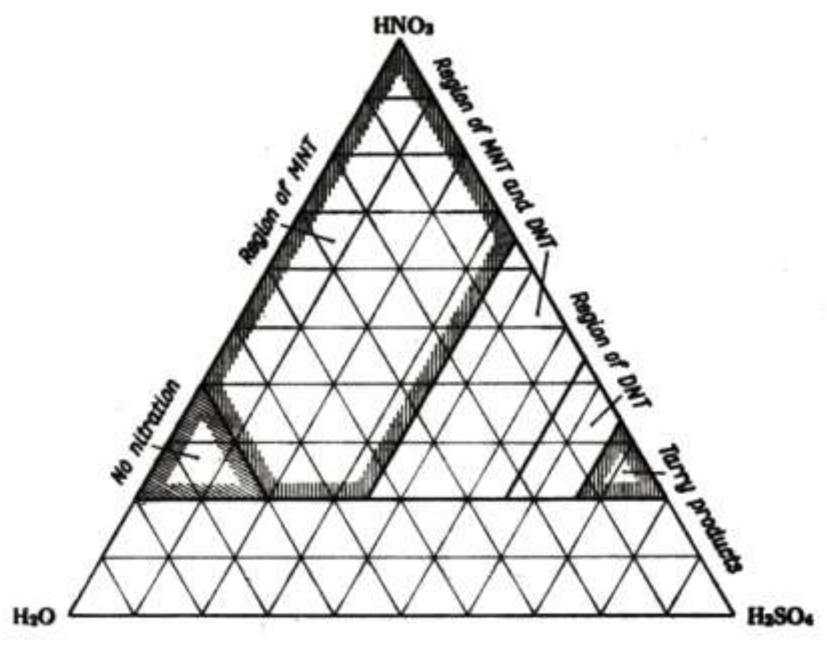
إن لنيترة التولوين ميزة خاصة ونوعية ، حيث يسهل وجود مجموعة الميثيل بشكل عظيم النيترة وذلك بالمقارنة مع البنزين ، لذلك فإن تفاعل إنتاج وتقديم مجموعة النترو الأولى يستمر وبشكل سريع بالإضافة لكل ما ذكر تتأكسد مجموعة الميثيل بسهولة ، والنيترة الأحادية تؤدي إلى أكسدة الحلقة وتشكل Cresols (كما في حالة البنزين الذي يتأكسد متحولاً إلى فينول) .

تستمر تفاعلات الأكسدة بسهولة أكبر تحت شروط قاسية والتي تقدم وتعطي العديد من مجموعات النترو في درجات حرارة مرتفعة .

أحياناً وعلى سبيل المثال ، إذا كان مزيج النيترة فقيراً بحمض النيتريك فإنه قد يحدث تشكل للقار بسهولة ، وقد يحدث ذلك إن استخدمت كمية غير كافية من

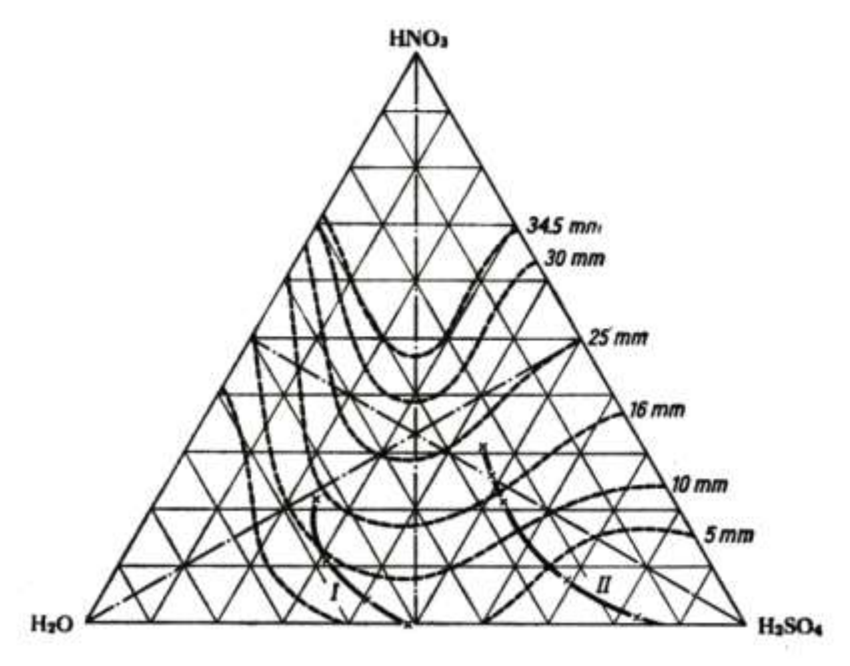
مزيج النيترة (المحسوبة على أساس HNO_3) من أجل النيترة ، ولهذا السبب من المفضل استخدام خلطات أغنى بـ HNO_3 واستخدام زيادة مميزة ولا بأس بها من مزيج النيترة ، ومن جهة أخرى ، هذين العاملين (ونعني بهما المحتوى العالي من HNO_3 والزيادة من مزيج النيترة) يفضل وجودهما في عمليات الأكسدة عملياً ولذلك تطبق بعض القيود وبمعنى آخر يجب ألا تكون خلطات النيترة غنية جداً بـ HNO_3 ويجب استخدام زيادة طفيفة جداً منه (على سبيل المثال 1 – 2 %) .

وقد أجرى Kostevich و Sapozhnikov دراسات واسعة وشاملة حول نيترة التولوين إلى أحادي نترو التولوين وذلك باستخدام خلطات نيترة ذات تراكيب مختلفة وبتحديد تركيب الخلطات التي تؤدي إلى إنتاج ثاني نترو التولوين . كل التفاعل قد تمت ضمن نفس الشروط والظروف وقد أعطيت النتائج على شكل رسم بياني والذي يظهر تأثير تركيب خلطات النيترة على المنتج المستحصل عليه (الشكل 51) .



الشكل 51

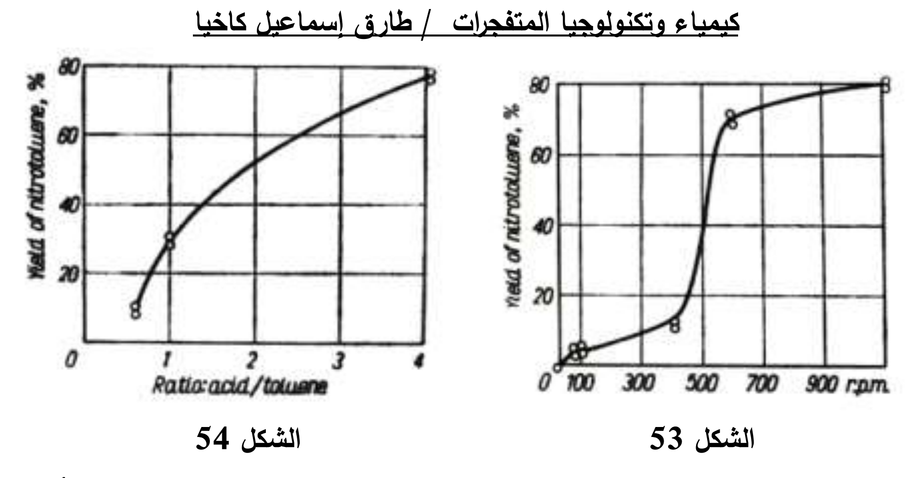
وكما أشار Gorst فإنه مما ينصح به ربط نتائج النيترة بتركيب خلطات النيترة في اللحظة التي تتوقف فيها إعادة العضوية عن التأثر بالنيترة . وقد أظهر Gorst النتائج المرافقة والمطابقة في الرسم البياني الموضح في الشكل :



الشكل 52

وهناك ميزة خاصة وهامة حول نيترة التولوين إلى نترو تولوين ونعني بها الذوبانية المنخفضة جداً للتولوين ونترو التولوين في خلطات النيترة ، لذلك فإن النيترة تستمر على مرحلتين ونسبة النيترة تعتمد وبشكل كبير على التشتت الذي يعتمد بدوره على إبقاء كلا الحالتين متحركة بشكل فعال وكافي . وقد تم لفت الانتباه سابقاً إلى أهمية التحريك على مردود ناتج نترو التولوين (الشكل 25) .

وقد أعطى Orlova شكلاً مماثلاً إلا أنه أكثر إكتمالاً والذي يوضح التبدل في مردود نترو التولوين بالمقارنة مع معدل ونسبة التحريك (الشكل 53) . وقد توطدت هذه العلاقة عندما تم نيترة التولوين لمدة 30دقيقة بمزيج الحمض : 11% من HNO_3 ، 64% من H_2SO_4 ، 25% من H_2O (ϕ = 69 %) مع حمض النيتريك / نسبة التولوين التي تبلغ 3 عند الدرجة 30°م .

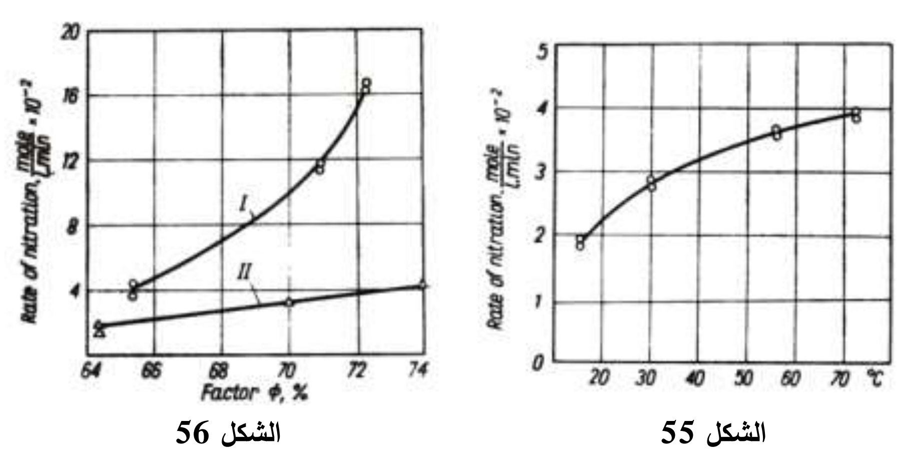


الشكل 53 الشكل 54

إن النسبة والمعدل r = حمض النيتريك / التولوين هي كذلك ذات أهمية ويجب أن تكون عالية كلما سمحت بذلك الاعتبارات الاقتصادية إن النسبة r موجودة في الشكل 54 . وهنا تم نيترة التولوين لمدة 50دقيقة بمزيج حمضي 27% من HNO_3 ، 55 % من H_2SO_4 ، 18 % من H_2O (ϕ = 68 %) عند الدرجة 30°م . إن معامل التوزع لـ HNO_3 بين التولوين وطبقات الحمض هي 0.066 عند الدرجة 5°م ، وتركيز حمض الكبريت هو 70 % من H_2SO_4 . وعند تراكيز الحمض المنخفضة يكون عملياً مساوياً للصفر .

هذا يعني أنه عند النيترة غير المتجانسة يمرر حمض النيتريك إلى الطبقة العضوية فقط وبكميات صغيرة ، ولذا عملياً لا يكون هناك نيترة في هذه الطبقة

يحدث التفاعل على السطح مقسماً الطبقتين المتفاعلتين ، يحدد معدل النيترة بواسطة تركيز المواد المتفاعلة على السطح ، ويتم تحديد هذا بواسطة معدل ونسبة الانتشار لكلا الحالتين . إن معدل ونسبة النيترة تعيّن وتحدد بالمقابل لدرجة حرارة النيترة في الشكل 55 (خليط النيترة بـ ϕ= 70.9 %، r = 7.9 ، الزمن = 30 دقيقة) , وتعطى نسبة النيترة بالمقابل للعامل ϕ في الشكل 56 . ونورد هنا منحنيات : واحد من أجل التركيب المتجانس (خليط نيترة ذو محتوى منخفض من H_2SO_4 و HNO_3) وآخر من أجل التركيب غير المتجانس (خليط النيترة العادي ذو محتوى عالي من H_2SO_4) إن التغير في معدل النيترة مع ϕ يكون ذو أهمية في التركيب المتجانس .



الشكل 56

الشكل 55

أحادي نترو التولوين :

هناك ثلاثة أيسومرات لأحادي نترو التولوين وهي أورثو ، وميتا , وبارا .

CH_3 — NO_2 CH_3 — NO_2 CH_3 — NO_2

آ . الخواص الفيزيائية لأحادي نيترو التولوين :

إن الأيسومر أورثو يوجد على شكل α وينصهر عند الدرجة −10.5°م وعلى شكل B وينصهر عند الدرجة −4.1°م ، إن درجة الإنصهار للأيسومر ميتا تبلغ 16°م ودرجة الانصهار للأيسومر بارا تبلغ 52°م، إن درجات الإنصهار للأيسومرات أورثو وميتا وبارا هي 222°م ، 230°م و238°م .

إن الأيسومرات الثلاثة هي مواد ذات لون أصفر شاحب مع رائحة مميزة لمركبات أحادي النترو ، وهي ذوابة في معظم المذيبات العضوية كما أن ذوبانية MNT الصناعي في حمض الكبريت موضحة في الجدول 46 ، وبسبب وجود مجموعة الميثل فإن الأيسومرات تكون أقل سمية من نترو البنزين .

TABLE 46

SOLUBILITY OF TECHNICAL MNT (MIXTURE OF ISOMERS) IN SULPHURIC ACID (GORST [2])

Concentration of sulphuric acid % H_2SO_4	Solubility	
	at 20°C	at 50°C
50	0.04	0.08
75	0.50	0.81
80	1.56	2.09
83	2.73	12.28
88	19.50	20.14
90	33.20	33.90

ب . الخواص الحرارية الكيميائية لأحادي نيترو التولوين :

أعطى Garner و Abernethy البيانات الحرارية الكيماوية التالية الخاصة بأيسومرات أحادي نترو التولوين .

TABLE 47

HEATS OF COMBUSTION AND HEATS OF FORMATION OF MONONITROTOLUENE ISOMERS

Isomer	Heat of combustion (at constant volume) kcal/mole	Heat of formation kcal/mole
o-Nitrotoluene (liquid)	897.0	+ 2.0
m-Nitrotoluene	892.9	+ 6.1
p-Nitrotoluene	888.6	+10.4

ومن هذه البيانات حسب كل من Garner و Abernethy القيم الحرارية لنيترة التولوين . الشكل 51 .

نيترة أورثو : + 25.3 كالوري / مول .

نيترة ميتا : + 29.4 كالوري / مول .

نيترة بارا : + 33.7 كالوري / مول .

ب . الخواص الكيماوية لأحادي نترو التولوين :

لا يتأثر نترو التولوين بالحموض ولكنه يتأكسد بالقلويات القوية (مثل NaOH) وتتشكل ثاني بنزيل ومشتقات Stilbene (Bender و Schultz ، Fischer و Hepp) .

تظهر مواد ملونة كثيفة بشكل عابر ومؤقت وإليها يعزى بنية وتركيب النتروزو (Fischer و Hepp ، Green و Grossland) وتتأكسد بسهولة بالأكسجين الجوي لتعطي مشتقات النترو من ثاني البنزيل و Stilbene :

$$CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}NO_2 \xrightarrow{NaOH} [\text{مواد ملونة مركبات نتروزو}] \rightarrow O_2N\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}C_6H_4\text{-}NO_2 \; ; \; O_2N\text{-}C_6H_4\text{-}CH{=}CH\text{-}C_6H_4\text{-}NO_2$$

(I)

وعند الانصهار مع KOH اللامائي تحدث أكسدة لمجموعة الميثيل ، مع اختزال آني لمجموعة النترو :

$$C_6H_4(CH_3)(NO_2) \xrightarrow{KOH} C_6H_4(COOH)(NH_2)$$

(2)

وبمعالجة مشتق السلفو Sulpho من p- نتروتولوين مع NaOcl يستحصل على حمض nitrostilbene Sulphonic acid المرافق .

CH_3, SO_3H, NO_2 $\xrightarrow{NaCL}$ SO_3H, NO_2 – $CH{=}CH$ – SO_3H, NO_2 (3)

ويعتبر هذا مادة وسيطة ذات قيمة في تحضير وتصنيع الأصبغة المباشرة .

تنشط مجموعة الميثيل في نترو التولوين بمجموعة النترو ويمكن أن تتفاعل على سبيل المثال مع : -p نترو صوديوم إيثيل الأنيلين لتشكل الأنيل :

O_2N – $CH{=}N$ – $N(CH_3)_2$

د . سميّة أحادي نترو التولوين :

يمكن لنا أن نعتبر أن نترو تولوين مادة سامة ، وعلى الرغم من سميتها فإنها تعتبر أدنى من سمية نترو البنزين , وقد اقترح أن هذا يجب أن يعزى إلى الحالة التي يتم فيها أكسدة نترو تولوين في الجسم البشري إلى حمض نترو بنزويك والذي يعتبر ساماً بشكل طفيف فقط .

هـ . تحضير أحادي نترو البنزين :

في أثناء نيترة التولوين تتشكل كل الأيسومرات الثلاثة ويكون الأيسومر -o المنتج الأكثر سيطرة والسائد . إن تناسب الأيسومرات المشكلة تعتمد على درجة حرارة النيترة إلى حد ما .

وقد كان pictet أول من لاحظ في عام 1893 أنه عند نيترة التولوين بمزيج من حمض النيتريك وحمض الكبريت عند الدرجة −5°م ، فإنه يمكن الحصول على الأيسومر p- نسبياً وعند الدرجة 0°م .

TABLE 48

RELATIONSHIP BETWEEN THE COMPOSITION OF THE MONONITRATION PRODUCT OF TOLUENE AND THE TEMPERATURE

Temperature °C	Composition of the product		
	o-isomer content, %	*p*-isomer content, %	*m*-isomer content, %
−30	55.6	41.7	2.7
0	56.0	40.9	3.1
+30	56.9	39.9	3.2
+60	57.5	38.5	4.0

وقد لاحظ هولمان و Arend العلاقات التالية بين تركيب النيترة الأحادية من التولوين ودرجة الحرارة (الجدول 48) .

وقام W.W Jones و Russel بتحديد معدل نيترة التولوين اختبارياً عند الدرجة 0°م والدرجة 30°م . بعد ذلك حسبوا القيم النسبية للمعامل A في صيغة Arrehenius المعروفة جداً مستخدمين بذلك النتائج والخلاصات التي توصل إليها Bradfield و B.Jones والمشتقة من الصيغة :

$$A_o = 2.90\ A_m$$
$$A_p = 2.70\ A_m$$

ومن هذه الصيغة حسبوا تراكيب المنتجات المستحصل عليها بواسطة النيترة الأحادية للتولوين عند الدرجة −30°م والدرجة +60°م وكذلك الاختلاف والتباين في طاقات وقدرات التنشيط والحفيز :

$E_o - E_m = 917$ كالوري / مول / درجة .

$E_p - E_m = 1103$ كالوري / مول / درجة .

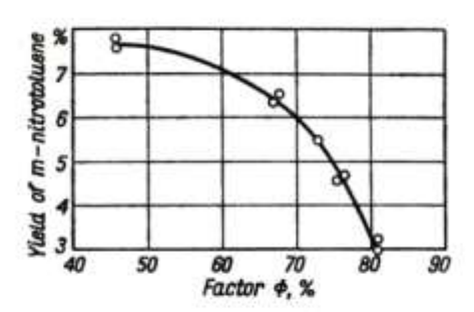
ومن هذه البيانات يمكن استخلاص القاعدة التالية : درجة حرارة النيترة المنخفضة تسبب زيادة في محتوى نترو تولوين -p في المنتج على حساب الأيسومرات o و m . وقد أعطى Orlova الأرقام التالية :

عند الدرجة 30°م كانت نسبة m- نيترو تولوين 4.6 % .

عند الدرجة 55°م كانت نسبة m- نترو تولوين 5.3 % .

عند الدرجة 70°م كانت نسبة m نترو تولوين 7.5 % .

إن تركيب مزيج النيترة كذلك تأثيراً على تركيب أحادي نترو التولوين ، وتخفض نسبة m نترو تولوين بواسطة زيادة في العامل ϕ ، ويعطي الشكل 57 نسبة m- نترو تولوين عندما تستخدم الحموض مع 10 % من HNO_3 وتراكيز متعددة من H_2SO_4 عند الدرجة 55°م لفترة تصل إلى 100 دقيقة .



الشكل 57

يتراوح العامل من 46 % إلى 82.7 % ، وبالنسبة لـ Ingold فإن النسبة النسبية للنيترة على كل موقع نووي من التولوين يمكن إيضاحه بواسطة الرسم البياني حيث شكلت نسبة الهجوم على موقع نووي واحد من البنزين وحدة.

CH_3

3·0 43 3·0 3·0 55 3·0

1 1 1 1 1 1

قام R.M.Robert ، Browder و Kobe بإنجاز عدد من التجارب والاختبارات وذلك باستخدام تحليل التخفيف النظائري وذلك لتحديد نسبة ومعدل m- نترو تولوين المشكل في منهج نيترة التولوين . قاموا بنيترة التولوين المشع C^{14}-1- مع مزيج من حمض النيتريك وحمض الكبريت عند الدرجة 0°م ، 30°م و 45°م و 60°م ، وبعد النيترة يتم تخفيف الكل بالماء وتقطر بخارياً .

وهكذا تفصل منتجات أحادية النترو عن التولوين غير المنترج ومنتجات ثاني النترو .

إن العينات المثقلة (ذات الثقل الإضافي) من أحادي نترو التولوين الأيسومري وقد تم تخفيفها بكمية معلومة من نترو تولوين m غير المشع ، والمزيج تم تقطيره من خلال عمود تقطير مجهري فعال وملائم وذلك من أجل استرداد عينة نقية من m- نترو تولوين ، يتم أكسدة نترو تولوين m بواسطة مزيج من ثاني كروميت وحمض الكبريت إلى حمض نترو بنزويك m ولقد كانت هذه المادة معايرة إشعاعياً ، وقد حسبت نسبة m نترو تولوين في نترو تولوين الممزوج من الصيغة التالية :

$$m - \text{نترو تولوين} \ \% = \frac{100x}{(1-b/a)y}$$

حيث : X هي وزن m- نترو تولوين المخفف .

Y وزن نترو تولوين الممزوج والمخفف .

a هي الإشعاع المولي للتولوين -1-C^{14} المنترج .

b هي الإشعاع المولي لحمض نترو بنزويك -m .

والنتائج المستحصل عليها من النيترة عند أربعة درجات حرارة مختلفة معطاة في الجدول 49 التالي :

TABLE 49

Temperature °C	Yield of mixed nitrotoluenes	% of *m*-nitrotoluene in mixed nitrotoluene
0	100	2.08
30	92	3.44
45	84	4.18
60		4.70

وقد وجد كل من Noelting و Forel أن محتوى p نترو تولوين يزداد تدريجياً بزيادة محتوى HNO_3 لحمض النيترة ، وهكذا عند نيترة التولوين مع مزيج من حمض النيتريك وحمض الكبريست ، فإن العلماء حصلوا على 60 % من الأيسومر -P ولكن إن استخدام حمض النيتريك لوحده ، فإن 66 % من -P نترو تولوين يتم الحصول عليها ، إن تأثير درجة الحرارة وتركيب خلطة النيترة على كمية m نترو تولوين المشكل كان موضوعاً للعديد من الدراسات العديدة والنتائج موضحة في الجدول -o .

إن الترتيب في تقديم الكواشف قد يؤثر على تركيب منتج النيترة ، فمثلاً : إذا أضيف التولوين إلى الحمض ، فإن النسب الأولى من التولوين تتصل وتكون في تماس مع زيادة كبيرة من الحمض وعملية النيترة قد تستمر فيما وراء النيترة الأحادية مؤدية بذلك لإنتاج مزيج من ثنائي وأحادي نترو التولوين وإن تم حساب كمية HNO_3 بدقة ، فإن النسبة الأخيرة من التولوين قد تترك بدون نيترة والمنتج الناتج قد لايكون متناسقاً ومنسجماً ، وإذا على النقيض من ذلك ما أضيف الحمض إلى التولوين فإنه لا تحدث زيادة في الحمض وذلك لأن كل نسبة تضاف ، تتفاعل مع التولوين بسرعة شديدة .

TABLE 50
INFLUENCE OF TEMPERATURE AND COMPOSITION OF NITRATING MIXTURES ON *m*-NITROTOLUENE FORMATION

Nitration temperature °C	*m*-Nitrotoluene content, %					
	(1)	(2a)	(2b)	(2c)	(3)	(4)
−30	3.5	—	—	—	—	2.97
0	3.9	2.5	4.5	3.3	3.7	5.68
20	—	4.3	4.5	3.9	—	—
30	4.4	—	—	—	4.4	4.39
40	—	—	4.2	—	—	—
50	—	—	4.3	—	—	—
60	5.1	—	—	—	—	4.90

وبالنسبة لتحضير وتصنيع TNT فإن وجود m- نترو تولوين في أحادي نترو التولوين يكون غير مرغوباً وبشكل طبيعي وذلك لأنه مصدر لثلاثي نترو تولوين غير المتناسقة .

ولذلك فمن المفضل استخدام وتطبيق طريقة النيترة التي لا يتشكل فيها الأيسومر m- على الإطلاق أو أنه يتشكل ولكن بكمية ضئيلة ، ولكن وكما يشير الجدول (50) فإنه من المستحيل تحقيق ذلك بواسطة النيترة بمزيج من حموض النيتريك والكبريت والحقيقة هي أنه يمكن الحصول في عملية نيترة التولوين بمحلول من حمض النيتريك في بلا ماء حمض الخل على خليط مؤلف من 88 % من o- نترو تولوين و12 % من p نترو تولوين أي أن المزيج خالي من m- نترو تولوين وقد ذكر ذلك لمرة واحدة فقط في الدراسات حول هذا الموضوع (Pictet و Khotinsky) وقد أكد T.Urbanski وأتباعه مؤخراً هذه الملاحظة وأوردا شروط النيترة التالية :

تركيب مزيج النيترة : 68 % من بلا ماء حمض الخل .

32 % من حمض النيتريك .

زيادة من مزيج النيترة (المحسوب بالاعتماد على HNO_3) 10 % .

درجة حرارة النيترة 10°م . فترة النيترة 2 ساعة .

إن المزيج من -p نترو تولوين و-o نترو تولوين الذي حصلوا عليه كان خالياً من الأيسومر -m . وقد استخدمه العلماء من أجل نيترة أخرى ووجدوا أن نترو تولوين الناتج كان بدرجة نقاوة عالية أكث من المنتج الناتج عن أحادي نترو تولوين وذلك حسب الطريقة الصناعية التقليدية .

وهناك طريقة أخرى لاختزال نسبة m- نترو تولوين والتي طورها orlova وهي تتألف من إضافة نترات الصوديوم إلى مزيج النيترة ، إن نتائج هذه الاختبارات والتجارب معطاة في الجدول (51) ، وقد تمت النيترة باستخدام الحمض مع نسبة 10 % من HNO_3 لمدة 100 دقيقة عند الدرجة 55°م .

TABLE 51

% $NaNO_2$	0	1.5	3.0	4.5	5.9	8.6	11.0
Proportion of *m*-nitro-toluene	5.4	4.3	4.1	3.5	2.8	2.7	2.6
Setting point of TNT, °C	78.0	78.6	78.75	78.75	78.93	78.2	77.9

وقد لفت كل من Kobe وLakermeyer الانتباه إلى حقيقة أن خلطات النيترة المستخدمة من أجل النيترة الأحادية للتولوين قد حضرّت الحمض الواهن من النيترة الثلاثية الحاوي على 14–17 % وزناً من حمض نتروزيل سلفوريك

وقد تفحصوا تأثير حمض نتروزيل سلفوريك ، $SO_2(OH)ONO$ على نسبة ومعدل النيترة الأحادية للتولوين ، والنسبة (المعدل) عند الدرجة 35°م تكون حدها الأعظمي عند Ca 4.0 مول % من حمض نتروزيل سلفوريك والكثير من حمض النيتريك المخفف ، عندما يستخدم من أجل النيترة ، يفضل التفاعلات الجانبية وتفاعلات الأكسدة الأولية مؤدياً بذلك لإنتاج حمض البنزويك وبالنسبة لـ Konovalov فإنه إذا استخدمت نسبة 70% من حمض النيتريك (الوزن النوعي 1.42) من أجل نيترة التولوين فإنه لن يتشكل أي شيء ماعدا حمض البنزويك ، وبالنسبة لنفس العالم ، فإن النيترة بالكثير من حمض النيتريك المخفف (مثل نسبة

32 % وبوزن نوعي 1.32) وعند الدرجة 105°م يؤدي إلى تشكل فينيل نترو ميثان أي أن النيترة تحدث في السلسلة الجانبية .

وعند نيترة التولوين بثاني أكسيد النتروجين بالحالة السائلة أو الغازية فإنه يستحصل على نترو تولوين مع فينيل نترو ميثان ، وكما أكد Topchiyev فإنه قد تم الحصول على النواتج التالية محسوبة بنسب مئوية إفتراضية وذلك باستخدام زيادة كبيرة من N_2O_4 لـ 200 غ من أجل 40 غ من التولوين (الجدول 52) .

TABLE 52

At temperature °C	Phenylnitromethane %	Nitrotoluene %	Unreacted toluene %
14–15	9	46.2	40
105–110	5	17	3

د . الطرق الصناعية لنيترة التولوين :

ذكرت العديد من الطرق من أجل تحضير نترو تولوين عملية النيترة اللاحقة لـ TNT في الصفحات (348–357) حيث نوقشت كذلك طرق تصنيع TNT أما هنا فقد تم مراجعة فقط الطرق المستخدمة صناعياً من أجل تحضير الأيسومرات النقية : -o- m- و p نترو تولوين .

وفي التطبيق العملي الصناعي تستخدم خلطات نيترة من التركيب التالي 28–62 % من HNO_3 ، 56–21 % من H_2SO_4 ، 5–20 % من H_2O من أجل نيترة التولوين .

وعادة ما يُستخدم الكثير من المزيج من أجل النيترة بنسبة أكبر من الطلب النظري فمثلاً تستخدم نسبة زيادة 1–5 % بحيث تتراوح نسبة HNO_3 المستخدم إلى نسبة HNO_3 المحسوب من 1.01 إلى 1.05 ولا تفضل الزيادة من مزيج النيترة الكاملة فقط بل تمنع كذلك تشكل منتجات ثانوية قارية غير محددة وذات لون غامق والتي تتشكل بسهولة إذا ما استخدمت كمية غير كافية من حمض النيترة . وقد يضاف التولوين إلى الحمض أو بالعكس .

إن العملية الأخيرة أي إضافة الحمض إلى التولوين تفضل تشكل منتجات قارية ، ولكن بنفس الوقت يتم تجنب تشكل منتجات منيترة بشكل أعلى وذلك لأن التولوين لا يكون في تماس مع زيادة من الحمض ويحتفظ بدرجة الحرارة ضمن المجال 25°م إلى 40°م خلال عملية المزج ، وبعدها ترفع إلى الدرجة 60°م ويحتفظ بها عند هذه الدرجة لمدة 30 دقيقة إلى ساعة واحدة . بعد التبريد لكتلة التفاعل إلى الدرجة 25–30°م ينفصل نترو تولوين عن الحمض المتخلف في الفاصل ويتوضع نترو تولوين في الطبقة العليا ، والطريقة المستخدمة عادة من أجل الحصول على TNT هي النيترة المباشرة لمزيج مؤلف من ثلاثة أيسومرات من نترو تولوين ، والتفاصيل حول ذلك معطاة لاحقاً في الفصل IX في أثناء الشرح عن تحضير وتصنيع DNT وTNT .

إن نقاوة TNT من المشتقات غير المتناسقة لـ m نترو تولوين تعتبر قاعدة في عملية سلفنة ثاني نترو تولوين أو على الأغلب في سلفنة ثلاثي نترو تولوين أو في عملية تبلور منتجات ثلاثي النترو ، ولكن في المصانع التي تنتج مواد وسيطية للأصبغة فإن أيسومرات نترو تولوين تنفصل بشكل منفرد وذلك لكون الأيسومرات الثلاثة هي مواد خام من أجل تحضير وتصنيع تولوين المرافق والتوليدين . واللذان يعتبران مواد وسيطية صباغية قيّمة وذات أهمية .

ومؤخراً بما أن التخلص من أحجام كبيرة من ماء النفايات السامة من وحدة تنقية TNT بواسطة السلفنة قد أصبح مشكلة فإنه قد تم البحث عن طرق جديدة لتحضير TNT والخالية من الأيسومرات غير المتناسقة . وبعيداً عن إمكانية الاستفادة من نترو تولوين المستحصل عليه بواسطة نيترة التولوين مع مزيج من بلا ماء حمض الخل وحمض النيتريك وتتجه الآن مصانع TNT إلى فصل أيسومرات نترو تولوين بواسطة طرق مشابهة لتلك المطبقة في تصنيع وتحضير مواد وسيطية صباغية .

وقد يحدث الفصل بطريقتين :

1- بواسطة التقطير التجزيئي (تحت ضغط مخفض إن كان ذلك ممكناً) .

2- بواسطة التجميد , فعندما يبرد المزيج إلى حوالي -12°م ، يتبلور نترو تولوين -p ، بينما تبقى الأيسومرات o و m سائلة . ويؤدي التبريد إلى تبللور نترو تولوين -o ، بينما يبقى الأيسومر m سائلاً ، مشكلة بذلك مادة تصلبية مع الأيسومر -o .

إن طريقة Grisheim (I.G.Farbenindustrie) المذكورة أدناه قد تورد كمثال عن الطريقة الصناعية لتحضير فصل نترو تولوين .

تدخل كمية 3000 لتر من التولوين إلى جهاز النيترة بسعة 12م^3 ، ويضاف الحمض الممزوج ذو التركيب :

HNO_3 32-28 % .

H_2SO_4 56-52 % .

H_2O 12-20 % .

لفترة تتجاوز 8 ساعات عند درجة حرارة 25°م . تبلغ كمية الحمض 99 % من الكمية النظرية والمحسوبة بالاستناد على كمية HNO_3 اللازمة . بعد إضافة كل الحمض الممزوج ، ترفع درجة الحرارة إلى 35-40°م ، وتحرك محتويات جهاز النيترة لمدة 2ساعة وتبلغ كثافة عينة مأخوذة من جهاز النيترة 1.155-1.160غ / سم^3 . بعدها توقف المحراك ويسمح للمحتويات بالاستقرار لمدة 2ساعة ، والحمض المتخلف (الطبقة السفلى) الحاوي على أقل من 0.2 % من HNO_3 (الوزن النوعي 1.60-1.61) ينقل إلى وعاء التخزين يدخل الزيت إلى صهريج الغسل حيث يمزج مع 100 لتر من 10 % من NaOH . يصبح المحلول القلوي المائي ذو لون أحمر قاتم وذلك بسبب وجود أملاح الصوديوم لأحادي وثاني نترو كريزول nitro cresol تفصل الطبقة المائية والزيت يغسل بالماء حتى يتحرر من القلوي وذلك عندما يختبر بفينول فتائين ، يبخر الزيت لإزالة وإبعاد التولوين غير المنترج والمركبات الأليفاتية .

يستمر التقطير حتى يغوص الزيت الطافي في الماء . يجمع ناتج التقطير ويجزأ مرة أو مرتين سنوياً وهو يحتوي على Ca 20 % من نترو تولوين .

يجفف الزيت المقطر بخارياً في مجفف ذو سعة 25 م^3 تحت ضغط مخفض 40 ملم / زئبقي وذلك حتى تذوب العينة بشكل كامل في حجم مساوي من 95% من حمض الكبريت ، وللحصول على 100 كغ من نترو تولوين يلزمنا :

تولوين 69 كغ .

حمض ممزوج 150 كغ .

محلول هيدروكسيد الصوديوم (10 %) 2,2 كغ .

كهرباء 22 كغ / واط ساعي .

بخار 930 كغ .

يجب أن يكون للمنتج الخام المغسول والجاف درجة ضبط ومعايرة لا تقل عن 15.1°م .

وفي Griesheim تم استخدام طريقة مستمرة لنيترة التولوين إلى نترو تولوين وتتألف وحدة النيترة من جهازي نيترة متصلين بواسطة مخارج قاع كل منهما ويلقمان بالحمض الممزوج من نفس التركيب كما في عمليات العجن . وقد كانت درجة الحرارة في كلا الجهازين :

(I) 25°م .

(II) 45°م .

يطفو إلى الأعلى كل من المنتج والحمض الواهن إلى صهريج فصل مبطن بالرصاص ويحتوي ناتج النيترة على 1−2 % من ثاني نترو تولوين .

ز . فصل المشابهات (الأيسومرات) :

إن تركيب أحادي نترو التولوين المحضر في Griesheim هو :

أورثو 62−63 % .

بارا 33−34 % .

ميتا 3-4 % .

تقطير نترو تولوين الخام :

إن قِدْر التقطير يكون بسعة 60 م^3 ويسخن إلى 18.5 ضغط بخاري وللعمود 40 صفيحة وبارتفاع 8 م وقطر 2 م ، تمتص كمية 55.000 لتر من نترو تولوين الخام والمقطر بخارياً والمجفف إلى داخل قدر التقطير في أثناء التسخين . يبدأ التقطير تحت ضغط مخفض (15 ملم زئبقي) عند المستقبل و (120ملم زئبقي) في الغلاية عند درجة حرارة تقطير تصل إلى 160°م . المواد الأولى الخارجية (Ca 200 لتر) لها درجة ضبط تصل إلى أدنى من −10°م وتحتوي على نترو البنزين ، وحالما تصل درجة الضبط والمعايرة إلى −10°م تجمع القطفة الثانية (والتي تكون بشكل أساسي مؤلفة من نترو تولوين -o) عند درجة حرارة قاعدة وحدة التقطير تصل إلى 180°م .

ومعظم أو كل هذه القطفة لها درجة ضبط تصل إلى 9.2° م ، عندما يكون لمحتويات وحدة التقطير درجة ضبط تصل إلى 40°م فإن العمود يفرغ إلى القاعدة ويستمر التقطير بدون العمود ، وتبلغ درجة حرارة قاعدة وحدة التقطير 40°م . تكون المخلفات مواد قارية ، وتتم التنقية الإضافية بواسطة التبلور .

تبلور نترو تولوين -p :

تشحن كمية 8000 لتر من نترو تولوين -p المصهور والخام إلى جهاز بلورة أنبوبي الشكل ومبرد إلى الدرجة 39− 40 °م ويحتفظ بهذه الدرجة لمدة 24 ساعة . بعد ذلك يبرد الكل إلى الدرجة 18°م لمدة 24 ساعة ، ويفتح جهاز البلورة يجمع السائل الأم وتسخن المحتويات البلورية ببطء عند الدرجة 50°م ، والزيت الذي تم سحبه يجمع بشكل منفصل وعندما يصل إلى نقطة الضبط التي تبلغ إلى 49°م ، فإن نترو تولوين -p النقي (بدرجة ضبط 51°م) المتبقي في جهاز البلورة ينصهر ، من ثم يجفف ويحول إلى قشور، ويقطر السائل الأم ويجمع الزيت خلال مرحلة التسخين وبعدها يعاد إلى جهاز البلورة .

تقطير السائل الأم :

تمتص كمية 10.000 كغ من السائل الأم لنترو تولوين p إلى داخل وحدة التقطير ذات السعة 10 م^3 والمزودة بعمود مؤلف من 40 صفيحة وبارتفاع 8 أمتار وقط 1 م . إن شروط التقطير هي نفسها المذكورة في عملية تقطير نترو تولوين الخام .

تتألف القطفة الأولى (Ca 1500 كغ) من نترو تولوين -o الخام (70−80 % من الأيسومر o و20− 30 % من الأيسومر m) ، إن لناتج التقطير درجة ضبط تصل إلى −15°م ، وتنخفض إلى −20°م وعند هذا الحد من درجة الحرارة يبدأ جمع القطفة الثانية (Ca 4000كغ) تستمر درجة الضبط بالهبوط إلى Ca − 30°م ومن ثم ترتفع إلى +5°م ، يحتوي ناتج التقطير على Ca 50% من الأيسومر ميتا والباقي هو بشكل أساسي من الأيسومر أورثة . عندما تصل نقطة الضبط لمحتويات وحدة التقطير إلى 40°م تقطر القطفة الثانية بدون اللجوء إلى العمود ، ويكون هذا نترو تولوين -p الخام (4500 كغ) وينقى بواسطة البلورة وذلك كما ذكر أعلاه . يعزل نترو تولوين m بواسطة التقطير الإضافي .

التقطير الخوائي (الفراغي) المستمر لأحادي نترو تولوين :

وصف Vorontsov وحدة التقطير المستمرة الحديثة التالية :

حيث يمرر مزيج معدّل مغسول ومجفف وخام من نترو تولوين من الحاوية (2) إلى عمود تجزئة (بالتقطير التفاضلي) (4) حيث يقطر نترو تولوين -o .

يبلغ ارتفاع العمود 12 م وبقطر 0.6 م ويكون مزوداً بغلاية (3) رأس وحدة تقطير رئيسة (5) ومكثف (6) .

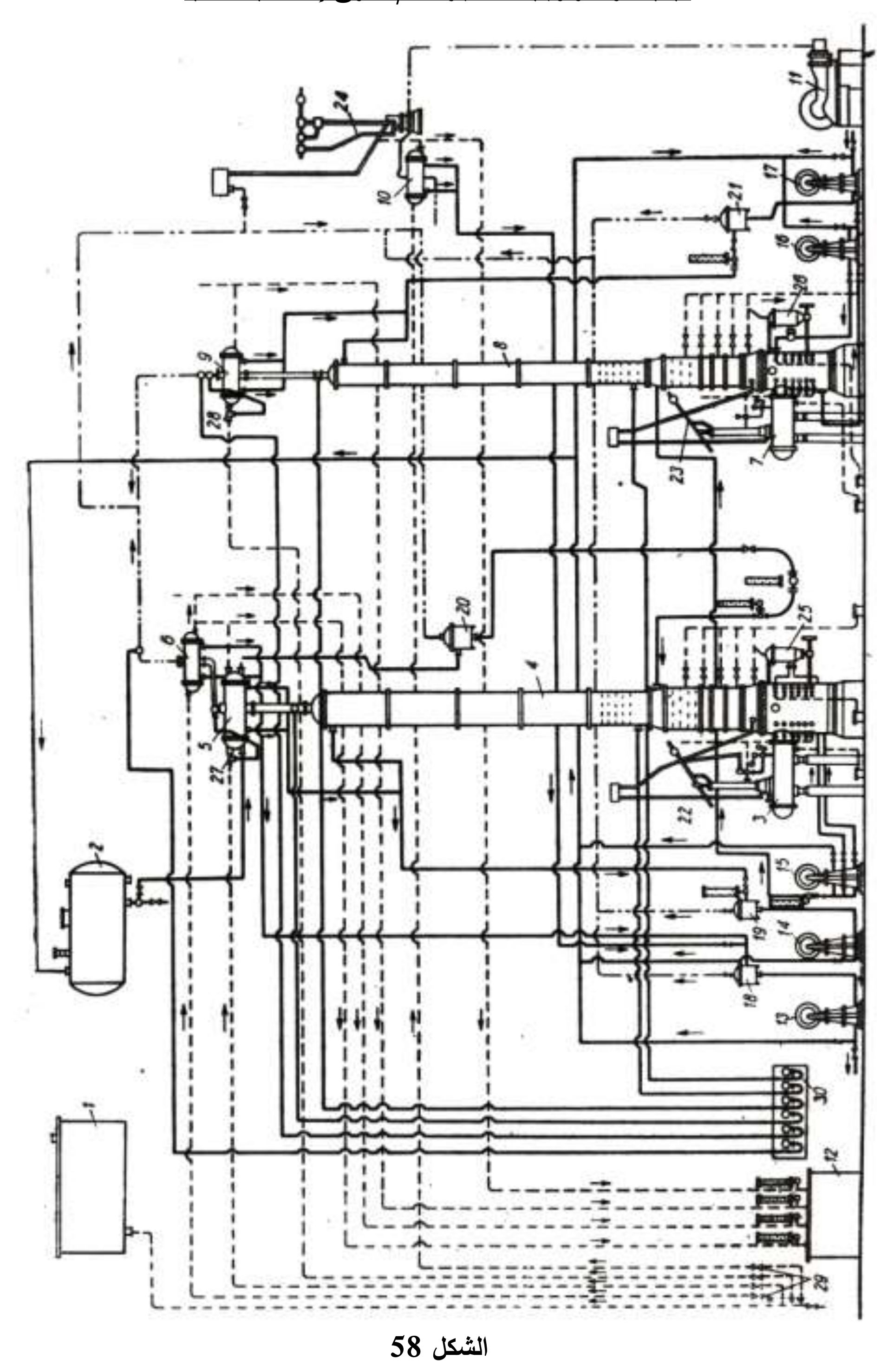
قبل الدخول إلى العمود تمرر المادة الخام عبر الجزء السفلي من رأس وحدة التقطير ، وعاء التوسع والتمدد (20) ومقياس التدفق الذي ينظم معدل ونسبة تأمين والتزويد بالسائل .

والبخار الذي يتم التزويد به من أجل تسخين العمود (عبر ملف) له ضغط يصل إلى 18−20 ضغط جوي .

ويلقم من خلال الغلاية (3) وصمام التنظيم (22) ويحافظ على مستوى ثابت في جهاز الغلي (الغلاية) بواسطة المنظم (25) . تكثف الأبخرة وبشكل جزئي في وحدة التقطير الرئيسية (5) تبرد بواسطة الماء الجاري من (1). يستخدم نفس الماء لتبريد المكثفات في كلا العمودين وينظم تدفق الماء بواسطة صمامات (29) و(27) .

يجري ناتج التقطير المكثف (نترو تولوين -o النقي) بشكل جزئي عائداً إلى العمود ولكن على الأغلب باتجاه الأسفل عبر (19) والمضخة (14) تنقله إلى صهريج التخزين .

والأبخرة المارة من وحدة التقطير الرئيسية (كذلك نترو تولوين -o) تكثف في (6) ومن هنا تمرر الأبخرة عبر (18) والمضخة (13) إلى داخل التخزين ، وإن لم يكن ناتج التقطير المكثف بالنقاوة الكافية واللازمة ، فإنه يرسل عائداً إلى الحاوية (2) ويعرّض لعملية تقطير ثانية .



الشكل 58

يمرر مزيج من نترو تولوين m و p والذي يترك الجزء الأدنى من العمود عبر المضخة (15) إلى العمود الثاني (8) ويعود جزء منه إلى العمود (4) (وذلك لتجنب هبوط في المستوى فيه هناك) . وإذا ما جرى المنتج من الجزء السفلي من العمود الحاوي على o- نترو تولوين ، بسبب حدوث أي تشوش في العملية فإنه يلقم إلى (2) عبر المضخة (15) وتكرر ثانية .

إن العمود (8) يبلغ إرتفاعه 12 م وقطره 0.35 م . وهنا يقطر m نترو تولوين يجري الأيسومر -p إلى الجزء السفلي من العمود ، يسخن العمود من خلال الصمام (23) والغلاية (7) بواسطة الملف . تكثف الأبخرة التي تترك العمود في (9) وتبرد بالماء المار عبر (28) .

يعود معظم الأبخرة المكثفة إلى العمود والباقي يجري باتجاه الأسفل من خلال (21) وذلك بواسطة مقياس التدفق والمضخة (17) إلى صهريج التخزين تؤخذ العينات من خلال الصمامات بالقرب من المضخة وتحدد درجة الضبط للمنتج . ينقل p- نترو تولوين الذي يهبط إلى الجزء الأسفل من العمود الثاني عبر المضخة (16) إلى جهاز بللورة . ويعود بعض من -p نترو تولوين عبر (26) إلى العمود وذلك إن كان المستوى في العمود منخفض جداً .

وتنفع أجهزة التيرمومتر (موازين الحرارة) في ضبط العملية .

TABLE 53

SPECIFICATION FOR *o*-NITROTOLUENE (AFTER U.S.S.R. DATA, GORST [2])

	I grade	II grade
Appearance	Clear oily liquid of a light yellow to light brown colour	
Boiling range not less than 90 vol. % at 760 mm Hg pressure should distil between	218–223°C	217–223.5°C
Dinitrotoluene	none	
Hydrocarbons	below 0.1%	below 0.1%
p-Nitrotoluene	below 1%	below 2%
Moisture	below 0.1%	below 0.1%

TABLE 54
SPECIFICATION FOR *p*-NITROTOLUENE (AFTER U. S. S. R. DATA, GORST [2])

	I grade	II grade
Appearance	light grey to light yellow crystals	
Freezing point, not below	50°C	49°C
Dinitrotoluene	none	
Hydrocarbons	none	
Moisture	below 1%	
Toluene insoluble substances	below 0.1%	

يحدث التقطير في كلا العمودين في الأجزاء العلوية تحت ضغط مخفض يصل إلى 10ملم زئبقي ، ويوصل الأنبوب الخوائي بالمكثفات (6) و(9) وأوعية التمدد (18) (19) (20) (21) ومع صمام التنظيم (24) والأبخرة التي تتوغل في الأنبوب الخوائي ، تكثف في المكثف (10) وتجري باتجاه الأسفل عبر (18) وكل أنابيب الخاصة بـ m و p نترو تولوين يجب أن تكون معزولة لتجنب تصبن المنتجات .

تحضير الأيسومرات النقية :

بما أن عزل الأيسومرات o و m ذات النقاوة العالية عن المزيج المستحصل عليه بواسطة النيترة المباشرة أمر صعب ، لذا يستحصل على المواد النقية جداً بواسطة الطرق غير المباشرة .

وقد حصل Beilstein و Kuhlberg على نترو تولوين -o (21) من 2،4 ثاني نترو التولوين :

CH_3 , NO_2 , NO_2 —[$(NH_4)_2S$]→ CH_3 , NO_2 , NH_2 —[ديأزة وغلي مع الكحول]→ CH_3 , NO_2

وقد تم الحصول على m نترو تولوين من p توليدين من قبل نفس العلماء .

(5)

HNO_3 + H_2SO_4

KOH

ديأزة

مع غلي مع الكحول

قد يعزل الأيسومر -p النقي عن المزيج من نترو تولوين بواسطة التجميد والتبلور المتكرر .

ثالثاً : ثاني نترو التولوين :

هناك ستة مشتقات أيسومرية لثاني النترو من التولوين وهي :

2،3 بدرجة انصهار 67°م

2،6 بدرجة انصهار 65.5°م

2،4 بدرجة انصهار 71°م

3،5 بدرجة انصهار 91°م

3،6 أو (2،5) بدرجة انصهار

3،4 بدرجة انصهار 60°م

آ . الخواص الفيزيائية لثنائي نيترو تولوين :

إن كل الأيسومرات تكون بلون أصفر شاحب وهي عبارة عن منتجات بلورية . إن تركيب المادة التصلبية المشكلة بواسطة 2،4 ثاني نترو تولوين مع α ثلاثي نترو التولوين معطى في الجدول 66 .

وقد أعطى Orlova بيانات عن ذوبانية DNT الصناعي (وهو مزيج من الأيسومرات) في حمض الكبريت في الجدول (55) .

TABLE 55

SOLUBILITY OF TECHNICAL DNT IN SULPHURIC ACID

Concentration % H_2SO_4	Solubility: g of DNT in 100 g of the acid at temperatures °C					
	20	40	50	70	100	120
80.0	1.2	—	2.5	3.8	—	—
83.6	—	3.6	4.7	6.3	6.4	6.5
88.7	6.1	10.0	12.8	—	—	17.4
90.0	8.5	—	16.8	20.0	—	—
93.0	—	26.4	33.8	58.3	82.4	66.6
99.8	—	72.6	14.4	1121	1360	—

ب . الخواص (الثرمو كيميائية) الكيماوية الحرارية لثنائي نيترو تولوين :

بالنسبة لرأي Bichel فإن حرارة تشكل 2،4 ثاني نترو التولوين تبلغ 7.7 كالوري / مول ، وبالنسبة لـ Kochler فإنها تبلغ 5.9 كالوري / مول .

TABLE 56

HEATS OF COMBUSTION AND HEATS OF FORMATION OF THE DINITROTOLUENE ISOMERS

Dinitrotoluene isomer	Heat of combustion (at constant volume) kcal/mole	Heat of formation kcal/mole
2,4-Dinitrotoluene	853.7	+31.3
2,6-Dinitrotoluene	855.2	+29.6
2,3-Dinitrotoluene	860.5	+24.3
2,5-Dinitrotoluene	856.1	+28.7
3,4-Dinitrotoluene	860.8	+24.0
3,5-Dinitrotoluene	853.9	+30.9

وقد أعطى Garner و Abernethy القيم التالية من أجل تحديد حرارة الاحتراق وحرارة تشكل الأيسومرات ، انظر كذلك الشكل 50 . وقد حسب نفس العلماء حرارة نيترة أحادي وثاني نترو التولوين .

ج . الخواص الكيميائية لثنائي نيترو تولوين :

إن مجموعة الميثيل في ثاني نترو تولوين تكون فعالة بشكل خاص وذلك بسبب وجود مجموعتي نترو . وهكذا فإنها تخضع لمثل هذه التفاعلات مثل التفاعل مع p- نترو صوديوم ميثيل الأنيلين ليشكل الأنيل :

$$O_2N-C_6H_3(NO_2)-CH_3 + ON-C_6H_4-N(CH_3)_2 \longrightarrow O_2N-C_6H_3(NO_2)-CH=N-C_6H_4-N(CH_3)_2 \quad (6)$$

أو مع بنزالدهيد بوجود البيبريدين لتشكل مشتق Stilbene .

$$O_2N-C_6H_3(NO_2)-CH_3 + OCH-C_6H_5 \longrightarrow O_2N-C_6H_4-CH=CH-C_6H_5 \quad (7)$$

TABLE 57

HEAT OF NITRATION OF MONO- TO DI-NITROTOLUENE (CF. FIG. 50)

Starting product	Nitration product	Reaction heat kcal/mole
o-Nitrotoluene	2,4-Dinitrotoluene	+29.7
o-Nitrotoluene	2,6-Dinitrotoluene	+28.2
p-Nitrotoluene	2,4-Dinitrotoluene	+21.3
m-Nitrotoluene	2,3-Dinitrotoluene	+18.8
m-Nitrotoluene	3,4-Dinitrotoluene	+18.5
m-Nitrotoluene	3,6-Dinitrotoluene	+23.2
m-Nitrotoluene	3,5-Dinitrotoluene	+25.4

تحت تأثير القلويات يشكل مشتق Stilbene وبسهولة وبشكل خاص في وجود عوامل أكسدة (أكسجين هوائي Naocl) .

CH_3 NO_2 NO_2 → CH═CH NO_2 NO_2 NO_2 NO_2 (8)

إن سهولة هذه التفاعلات يمكن شرحه في ضوء الارتباط الزائد للتولوين والذي يبرز بحدة من خلال تأثير مجموعات النترو .

ومع الرصاص وبوجود حمض النيتريك المخفف ، يشكل 4،2 ثاني نترو تولوين منتجات قابلة للاشتعال ذات تركيب معدني – عضوي .

يعالج محلول الأسيتون من 4،2 ثاني نترو التولوين بنسبة 10 % من محلول KOH ليعطي لوناً أزرقاً (تفاعل Janousky) وذلك على العكس من الأيسومر 6،2 والذي لا يعطي أي لون على الإطلاق يتفاعل ثاني نترو التولين المشتق من m نترو تولوين مع سلفيت الصوديوم ليشكل أملاح الصوديوم لحمض نترو سلفونيك مثل :

$$C_6H_3(CH_3)(NO_2)_2 \xrightarrow{Na_2SO_3} C_6H_3(CH_3)(NO_2)(SO_3Na) + NaNO_2 \quad (9)$$

يحدث التفاعل بصعوبة أكبر من التفاعل المرافق مع ثلاثي نترو تولوين غير المماثل ويستلزم درجة حرارة أعلى أو محاليل مركزة من سلفيت الصوديوم . إن تفاعل " السلفنة " لثاني نترو التولوين قد يستخدم عملياً من أجل إبعاد وإزالة مشتقات m نترو تولوين من خلطات أيسومرات ثاني النترو وهكذا فإن سلفنة ثلاثي نترو تولوين تصبح غير ضرورية ، ومركبات ثاني نترو التولوين تصبح قادرة على تشكيل مركبات جزيئية مع هيدرو كربونات عطرية ذات حلقة مكثفة وكذلك مع الأمينات ، وبالنسبة لـ Kremann فإن 3،5 ثاني نترو تولوين هو الأكثر يسراً وسهولة ليشكل مثل هذه المركبات ، بينما يمكن للمركبات الأخرى أن ترتب حسب قدرتها التنازلية لفعل ذلك حسب المنهج والترتيب التالي : 2،4−2 ، 3،4−6 .

ونورد هنا قائمة لبعض المركبات الجزيئية المستحصل عليها من قبل Kremann .

	Dinitrotoluene isomer	Molecular proportion	m. p., °C
with: naphthalene	2,4-	1:1	59
naphthalene	3,5-	1:1	63.2
acenaphthene	2,4-	1:1	61
acenaphthene	3,5-	1:1	94
aniline	3,5-	1:1	46.5
p-toluidine	3,5-	1:1	non uniform
β-naphthylamine	3,5-	1:1	53
α-naphthylamine	2,4-	1:1	107.8
α-naphthylamine	3,5-	1:1	62

حيث لا يتحد الأنيلين ، p تولويدين وB- نفتيل الأمين مع 2،4 ثاني نتروتولوين

د . سميّة ثنائي نيترو تولوين :

يصنف ثاني نترو التولوين كمادة سمية ولكن بدرجة أقل من ثاني نترو البنزين ، وقد أُقترح أن التسمم بواسطة ثاني نترو التولوين يجب أن يُعزى للشوائب الموجودة فيه وعلى الأغلب لثاني نترو البنزين .

هـ . تحضير ثنائي نترو تولوين :

إن منتجات التفاعل الرئيسية في عملية نيترة التولوين هي الأيسومرات : 2،4 المشكلة من o- و p نترو تولوين و2،6 المشكلة من o- نترو تولوين ، وتتشكل من m نترو تولوين الأيسومرات 2،3 و3،4 و3،6 . ولم يتم حتى الآن البرهنة على إمكانية تشكل الأيسومر 3،5 بالطريقة المباشرة من m نترو تولوين وبشكل محدد . تم الحصول على ثاني نترو التولوين (2،4) من قبل Beilstein وKuhlberg في عام 1870 .

وما تم الحصول عليه من ثاني نترو البنزين بدرجة انصهار 71° م في عام 1841 من قبل St.Claire Deville بواسطة نيترة " نترو البنزين " المحضر من الزيت الخفيف كان في الحقيقة ثاني نترو التولوين . وقد وجد Rosenstiel في عام 1872 أن p- نترو تولوين يعطي فقط منتجاً واحداً للنيترة الثنائية أي الأيسومر 2،4 بينما يعطي o- نترو تولوين بالإضافة لذلك أيسومراً آخراً والذي لم يحدد بنيته وتركيبه .

إن أول دليل على وجود أيسومرات ثاني نترو تولوين الأخرى يمكن أن نجده في دراسات Limpricht فقد كان قادراً على عزل الأيسومر 3،6 من منتجات النيترة بالإضافة إلى الأيسومرات 2،4 و2،6 . في عام 1903 قام Zaloziecki بنيترة القطفة العطرية من زيت Galicia وعزل 2،4 و3،6 نترو تولوين. كذلك قام Beilstein وKuhlberg بنيترة m- نترو تولوين في عام 1873 وحصل على الأيسومر 3،4 .

تم البرهنة على البيانات من قبل Häussermann و Grell في عام 1894 وقد أكدوا أنه بالإضافة للأيسومرات المذكورة مسبقاً فإن الأيسومر 3،5 قد عزل كذلك . وقد درس العديد من العلماء مسألة وجود الأيسومر الأخير في منتجات النيترة ، فمثلاً أقر Sirks أن نيترة m نترو تولوين تؤدي إلى تشكل الأيسومرات 3،4 و 2،3 و 3،6 ولكن ليس الأيسومر 3،5 .

كما أجرى Gibson و Duckham و Fairbairn العديد من الدراسات التفصيلية التي من خلالها توصلوا إلى النسب التالية من الأيسومرات المشكلة في أثناء نيترة العديد من مركبات أحادي نترو التولوين الجدول (58) .

TABLE 58

NITRATION OF NITROTOLUENE ISOMERS

Substance being nitrated	Dinitrotoluene isomers, content %				
	2,4-	2,6-	3,4-	2,3-	3,6-
o-Nitrotoluene	67	33	—	—	—
p-Nitrotoluene	100	—	—	—	—
m-Nitrotoluene	—	—	55	25	20

كما أجرى De Beule (31) دراسة مكثفة حول نيترة m نترو تولوين . وقد وجد أن المنتج يتألف من 54.6 % من 3،4 ثاني نترو تولوين ، 30.6 % من 2،3 ثاني نترو تولوين ، 13.0 % من 2،5 ثاني نترو تولوين و 1.8 % من 2،5 ثاني نترو تولوين . وبهذا برهن على تشكل الأيسومر 3،5 ويتألف ثاني نترو التولوين الخام (حسب رأي de Beule) من الأيسومرات التالية :

2،4 ثاني نترو تولوين 76.1 % .

2،6 ثاني نترو تولوين 19.8 % .

3،4 ثاني نترو تولوين 2.25 % .

2،3 ثاني نترو التولوين 1.23 % .

2،5 ثاني نترو تولوين 0.54 % .

3،5 ثاني نترو التولوين 0.08 % .

وقد نشر Kobe و Prindle دراساتهم الموسعة حول نيترة o و p نترو تولوين إلى ثاني نترو تولوين . وخلصوا إلى أن أكثر أنواع البارامتر المفضلة لنيترة o و p نترو تولوين تختلف إلى حد ما فيما بينها . وهكذا فقد يختلف ويتنوع تركيز الخلطات من أجل نيترة o- نترو تولوين ضمن مجال واسع وخاصة إذا ما أخذت بعين الاعتبار كمية حمض الكبريت . كذلك قد تطبق درجات الحرارة المنخفضة من أجل نيترة o نترو تولوين .

وبالنسبة لهؤلاء العلماء فإن مثل هذه الشروط والظروف هي المفضلة في حالة نيترة 200 غ من نترو تولوين :

	o- نترو تولوين	p- نترو تولوين
وزن حمض النيتريك	نظري	نظري
وزن حمض الكبريت	250 – 350 غ .	350 غ .
تركيز حمض الكبريت	90 %	90 %
درجة الحرارة	50° م .	65° م .
وقت التفاعل	15 – 20 دقيقة .	15 – 20 دقيقة .
المردود	100 %	98 %

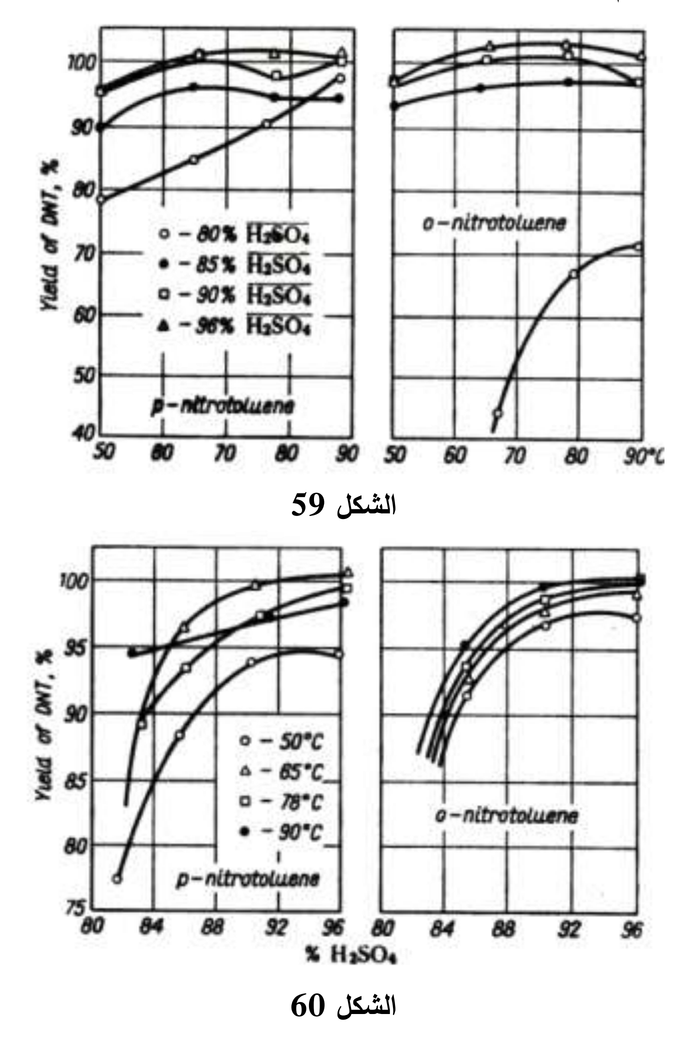
وتظهر الأشكال 59 ، 60 ، 61 تأثير درجة الحرارة وتركيز حمض الكبريت على مردود ثاني نترو التولوين وذلك باستخدام o و p نترو تولوين كمواد بداية :

TABLE 59

Φ, %	71.83	74.07	75.92	77.77	79.84
Rate, $\frac{\text{mole}}{\text{l. min}} \times 10^{-2}$	16.3	42.9	60.6	74.4	85.0
Quantity of nitrated mono-nitrotoluenes, %	17.8	46.5	65.1	78.7	88.8

وقـد أقـر Gorst و Trufanova أن نيتـرة p نتـرو تولـوين تسـتمر بنسـبة ملحوظـة عند الدرجـة 70°م وذلك عندما يكون لمزيج النيترة العامل ϕ = 72 % والزيادة في ϕ إلى 79.84 % تزيد من معدل التفاعلات بمقدار خمسة أضعاف (الجدول 59 والشكل 62) .

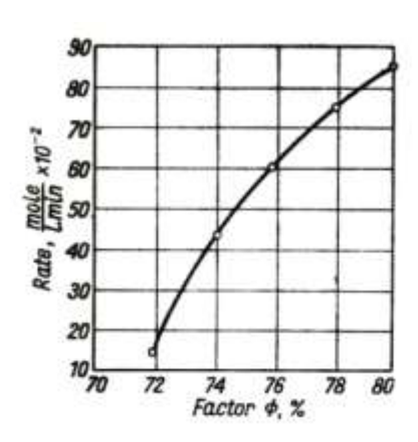
كـذلك تعطـي النسبة المتزايدة من التحريك زيـادة فـي نسبة ومعـدل النيتـرة ، ويعطي Orlova رسماً بيانياً (الشكل 63) ذو صلة بنيترة نترو تولوين -p بمزيج نيتـرة حـاوي علـى 4 % مـن HNO_3 و 74 % مـن H_2SO_4 و 23 % مـن H_2O عند الدرجة 70°م .



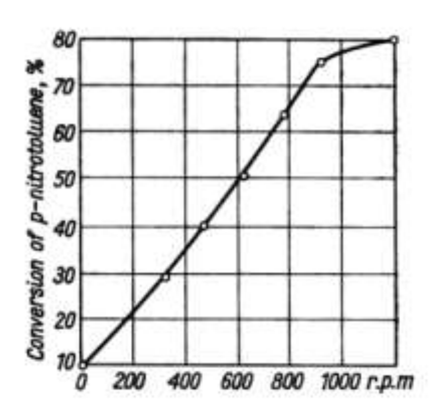
الشكل 59

الشكل 60

الشكل 61



الشكل 62



الشكل 63

د . الطرق الصناعية لتحضير ثاني نترو تولوين :

في الاستخدام الصناعي ، تتم نيترة أحادي نترو تولوين بمزيج مكون من :

HNO_3 : 28 − 34 % .

H_2SO_4 : 60 − 64 % .

H_2O : 5 − 8 % .

كما أن تصنيع وتحضير ثاني نترو التولوين في مصنع Griesheim (I.G.Fabenindustries) مذكورة أدناه وقد يفيد كمثال عما نتحدث عنه :

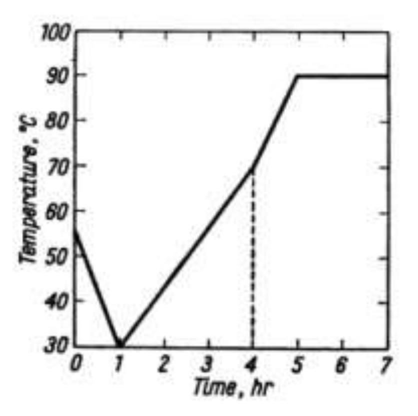
تدخل كمية 4000كغ من o وp نترو تولوين (والأخير يجب أن يُصهر) إلى داخل جهاز النيترة في درجة حرارة تبلغ 25° م و 55° م . بعد ذلك تدخل كمية 5500 كغ من الحمض الممزوج المكون من :

. % 33.5 : HNO_3

. % 60.7 : H_2SO_4

. % 5.8 : H_2O

أما بالنسبة لدرجة الحرارة فإنها في حالة P نترو تولوين تتبع المنحني .



الشكل 64

وعندما يضاف كامل الحمض لفترة تتجاوز 4ساعات ، فإنه تستخدم الحرارة لرفع درجة الحرارة إلى 90° م والتي تبقى كذلك لمدة 2 ساعة . وتقطر بخارياً عينة اختبارية ويجب ألا يكون هناك رائحة لنترو تولوين في ناتج التقطير ، وإذا ما كُشف عن وجود أحادي نترو التولوين فإنه تضاف كمية 50 غ أخرى من الحمض الممزوج ويستمر التسخين عند الدرجة 90°م لمدة نصف ساعة أخرى . تخفف محتويات جهاز النيترة بـ 350 – 400 لتر من الماء وذلك لتعطي حمضاً بنسبة 73 % من H_2SO_4 والحاوي على 0.1 Ca % من HNO_3 .

بعد الاستقرار يجري الحمض المتخلف إلى صهريج الغسل (وعاء ذو بطانة رصاصية وبسعة 12 م^3) حيث يجمع الحمض من ثلاثة أو أربعة عمليات نيترة سابقة ويغسل بكمية كافية من نترو تولوين الخام و-o نترو تولوين لتشكل عجنة

واحدة من أجل النيترة إلى ثاني نترو تولوين ، وبعد الاستقرار والهدوء يجمع الحمض المتبقي المغسول في صهريج التخزين الحمضي ، ويضخ نترو تولوين أو يسحب إلى داخل جهاز النيترة .

وفي صهريج الغسيل ، والذي يكون عبارة عن وعاء من الستانلس ستيل بسعة 12 م^3 ، يغسل ثاني نترو التولوين بـ 4000 لتر من الماء الساخن وينفخ ماء الغسيل ليصرَّف .

بعدها تدخل كمية 4000 ليتر من الماء الساخن وبينما يستمر التحريك تُضاف كمية صلبة كافية من NaOH للحصول على تفاعل متعادل . يطرح سائل الغسل المنتج بالماء لإبعاد الزيادة من NaOH .

يدخل ثاني نترو تولوين المصهور إلى المجفف الخوائي ويسخن عند الدرجة 120°م عند ضغط يبلغ 15ملم زئبقي لمدة 5ساعات . ويختبر لمعرفة محتوى الرطوبة فيه وذلك بتسخين كمية صغيرة في أنبوب اختباري وانتظار التكثف على جانب الأنبوب . تتشكل المادة على شكل كرات صلبة أو قشور .

TABLE 60

SPECIFICATION FOR COMMERCIAL DINITROTOLUENE

Appearance	crystalline yellow product, free from visible impurities
Moisture content	below 1.5%
Mononitrotoluene content	below 1.0%
Benzene insoluble substances	below 0.1%
Ash	below 0.1%
Sand in the ash	not more than 0.05%
Acidity	not more than 0.005% as H_2SO_4
Melting point of the dry product	not below 50°C and not higher than 55°C
Product used for nitration to TNT	below 76°C

إن ثاني نترو التولوين المحضر بواسطة نيترة P- نترو تولوين والخالي من m نترو تولوين يجب أن ينصهر مادون الدرجة 64.5°م ، ويجب أن تحتوي ليس أقل من 96 % من 2،4 ثاني نترو التولوين والمواصفات النوعية حسب البيانات والمعطيات الاتحاد السوفياتي (Gorst) معطاة في (الجدول 60) هي من أجل

ثاني نترو التولوين التجاري أي من أجل المنتج المحضر من مزيج من نترو تولوين .

ز . تحضير المشابهات النقية لثنائي نيترو تولوين :

قد يستحصل على 2،4 ثاني نترو التولوين بواسطة النترجة المباشرة لـ P- نترو تولوين ، وقد يستحصل على 2،6 ثاني نترو التولوين ذو النقاوة العالية من 2،6 ثاني نترو تولويدين .

CH_3 O_2N NO_2 NH_2 —(ديأزة ومعالجة / الكحول المغلي)→ CH_3 O_2N NO_2 (10)

وقد يستحصل على 3،5 ثاني نترو التولوين الصعب الحصول عليه بواسطة النيترة بالطريقة التالية :

CH_3 $NHCOCH_3$ → CH_3 O_2N NO_2 $NHCOCH_3$ → CH_3 O_2N NO_2 NH_2

—(ديأزة مغلي بالكحول)→ CH_3 O_2N NO_2 (11)

وقد استحصل على 3،6 (أو 2،5) ثاني نترو التولوين من قبل Page و Heasman وذلك بواسطة أكسدة o نترو -o- تولويدين مع حمض Caro .

وتحضر كل الأيسومرات بواسطة نيترة m- نترو تولوين ويتبع ببلورة جزيئة للمنتج .

رابعاً : ثلاثي نترو التولوين -α (TNT)

إن المنتج التجاري المخصص من أجل أغراض عسكرية يتألف من ثلاثي نترو التولوين (2،4،6 أيسومرات) ذو النقاوة العالية .

CH_3
O_2N — NO_2
NO_2

وفي صناعة المتفجرات يعرف تحت أسماء متعددة منها : Tolit (فرنسا) ، Tri ، Trotyl ، Tutol ، Trinol ، Füllpnlver 1902 واختصاراً FPO_2 (ألمانيا) ، Tri ، Tolo (إيطاليا) وTrotyl وTNT (في بولندا)، Trillit وTolita (إسبانيا) ، وTNT في (المملكة المتحدة) و(U.S.A)، Tol ، Trotil ، TNT (الاتحاد السوفياتي) .

وقد ذكرثلاثي نترو تولوين لأول مرة في 1863 . وقد استحصل عليه من قبل Wilbrand الذي عالج التولوين بمزيج من حمضي النيتريك والكبريت عند درجة حرارة قريبة من درجة الغليان .

وفيما بعد قام Beilstein وKuhlbery بدراسة نشرها في 1870 والتي تصف العمل المكثف حول نيترة الهيدروكربونات العطرية وكان ذلك في القرن التاسع عشر وفي هذه الدراسة أعطى تفاصيلاً عن نيترة o ،m وp التولوين إلى

مشتقات ثلاثي نترو وبالإضافة إلى α ثلاثي نترو تولوين فقد قاموا كذلك بعزل الأيسومر : Y .

وقد استحصل على الأيسومرات B و Y من قبل Hepp في عام 1882 . وحدد كل من Becker و Clause تركيب وبنية الأيسومر α في عام 1883 وكذلك تركيب الأيسومر B و Y من قبل Will في عام 1914 .

آ . الخواص الفيزيائية لثلاثي نيترو تولوين -α :

يتشكل ثلاثي نترو التولوين -α على شكل أعمدة صغيرة أو إبر ، وبالنسبة لـ Artini فإن ثلاثي نترو تولوين α يشكل بللورات monoclinic من فئة الموشورية مع نسبة محورية :

a ، b ، c = 1.64047 ، 0.61936 .

درجة الانصهار والنقاوة :

حدد العديد من العلماء درجات الانصهار لـ α ثلاثي نترو تولوين حسب التالي : 80.6°م ، 80.65°م ، 80.8 – 80.85°م ، 80.66°م . إن القيمة 80.65°م عادة ما تقبل وتحدد غالباً كنقطة ضبط ومعايرة . هناك ثلاثة درجات من TNT التجاري والتي عادة ما تحضر والاختلاف الأساسي بينهم هو في نقاوتهم وبالتالي في درجة انصهارهم . إن مقاييس ومعايير TNT المقبولة في العديد من البلدان تختلف إلى حد ما .

إلا أن المقاييس البولندية لعام 1930 تغطي حاجات ومتطلبات الدرجات التالية من TNT .

I : درجة الانصهار 80.3° م .

II : درجة الانصهار 80.0° م .

III : درجة الانصهار 76.0° م .

أما مقاييس U.S.S.R (الاتحاد السوفياتي سابقاً) فإنها خاصة بالدرجات التالية من TNT :

I TNT العسكري : درجة انصهار 80.2°م .

II TNT من أجل تحضير الأمونيت :

a- المكبرت (من أجل المتفجرات المسموحة) درجة الانصهار 80.0°م

b- المغسول فقط درجة الانصهار 77.5°م .

III TNT المتخلف : بدرجة انصهار 75.0°م .

وفي بريطانيا العظمى وخلال الحرب العالمية الأولى تم تحديد درجات الانصهار الدنيا التالية لـ TNT :

(I) بدرجة انصهار : 80.0°م .

(II) بدرجة انصهار : 79.5°م .

(III) بدرجة انصهار : 76.0°م .

وفي الولايات المتحدة الأمريكية تم تقديم درجتين من TNT للسوق .

(I) بدرجة انصهار : 80.2°م .

(II) بدرجة انصهار : 76.0°م .

وبالنسبة لـ Gors فإن المتطبات الروسية لتبلور TNT هي كالتالي :

1- المسحوق البلوري ذو اللون الأصفر الفاتح بدون أي شوائب دخيلة مرئية ، ويجب أن تمر من خلال شبكة بقطر 3 ملم .

2- درجة حرارة الضبط ويجب أن تكون ليس أقل من 80.2°م .

3- الماء والمواد الطيارة ليس أكثر من 0.075 % .

4- الحموضة مثل (H_2SO_4) ليس أكثر من 0.01 % .

5- المواد غير الذوابة في البنزين ليس أكثر من 0.15 % .

6- محتوى الرماد ليس أكثر من 0.1 % .

7- محتوى المنتجات الزيتية دون المحتوى في المادة القياسية (المعيارية) .

إن الانخفاض في درجة الانصهار لثلاثي نترو تولوين -o يعزى وبشكل أساسي إلى وجود أيسومرات ثلاثي نترو التولوين وبدرجة أقل إلى وجود شوائب أخرى مثل ثلاثي نترو البنزين ، ثلاثي نترو سريول ، ثاني نترو التولوين .

وبما أن أيسومرات ثلاثي نترو التولوين تتشكل كنتيجة لنيترة m نترو تولوين ، فقد أخذ كل من W.W.Jones و Russel مهمة تحديد إلى أي حد يمكن لوجود m نترو تولوين في أحادي نترو تولوين أن يخفض من درجة الانصهار لـ α نترو تولوين . وقد قام العلماء بنيترة الخلطات من m و p نترو تولوين .

TABLE 61

RELATIONSHIP BETWEEN LOWERING OF THE MELTING POINT OF TNT AND THE CONTENT OF *m*-NITROTOLUENE IN MONONITROTOLUENE

m-Nitrotoluene content, % / Melting point, °C	0	2.11	3.22	4.58	5.75
Found experimentally	80.78	79.87	79.26	78.70	78.13
Calculated from formula (12)	80.80	79.82	79.30	78.67	78.13

كذلك تتم نيترة 4،2 ثاني نترو التولوين النقي كنتيجة لانصهار ثلاثي نترو التولوين عند الدرجة 80.80°م ، وقد اقترح كل من Jones و Russel الصيغة الرقمية التالية من أجل حساب نقاط الانصهار لـ TNT .

وذلك بالاعتماد على محتوى m نترو تولوين في أحادي نترو تولوين :

درجة الانصهار : $80.80 - 0.465C$

حيث C تمثل نسبة m نترو تولوين .

الذوبانية :

يكون ثلاثي نترو التولوين α غير الذواب إلى حد ما في الماء ، وهو يذوب في حمض الكبريت المركز وحمض النيتريك ويترسب من المحاليل عند

إضافة الماء . إن البيانات والمعطيات الذوبانية عن α ثلاثي نترو التولوين في حمض الكبريت ذو التراكيز المنخفضة مجدولة في الجدول (62) Belenkii .

يذوب TNT بصعوبة في خلطات النيترة . وقد تكون ذوبانيته عالية إلى حد ما عندما ينخفض محتوى HNO_3 في مزيج النيترة كما في الحمض الواهن والبيانات عن الذوبانية والخاصة بثلاثي نترو التولوين α في خلطات متعددة عند الدرجات 20°م ، 50°م و70°م موضحة في الجدول 63 . إن ذوبانية α ثلاثي نترو التولوين في حمض النيتريك تكون عالية حتى عندما يكون الحمض مخففاً نسبياً (الجدول 64) تستخدم هذه الميزة أحياناً في الصناعة من أجل بلورة TNT .

يذوب α ثلاثي نترو التولوين بسهولة في المذيبات العضوية مثل الأسيتون ، البنزين والتولوين والبيانات المرافقة بعد Taylor وRinkenbach موضحة في الجدول (65) .

TABLE 62
SOLUBILITY OF α-TRINITROTOLUENE IN SULPHURIC ACID (IN %)

Temperature °C \ Concentration of H_2SO_4, %	70	75	80	85	90	95	100
0	—	0.3	0.4	0.6	2.0	3.5	13.0
10	—	0.3	0.45	0.75	2.2	4.0	13.5
20	—	0.3	0.50	0.85	2.5	4.8	15.0
25	—	0.32	0.55	0.95	2.6	5.2	15.5
30	—	0.35	0.60	1.0	2.7	6.0	16.5
40	0.2	0.4	0.65	1.3	3.0	7.0	18.0
50	0.2	0.45	0.70	1.7	3.5	8.5	21.0
60	0.22	0.50	1.0	2.3	5.2	11.0	24.8
70	0.35	0.7	1.6	3.3	7.0	13.5	29.0
80	0.6	1.3	2.4	4.8	10.0	18.0	26.5

TABLE 63
SOLUBILITY OF α-TRINITROTOLUENE IN ACID MIXTURES

Composition of the mixture, %			Solubility, %		
H_2SO_4	HNO_3	H_2O	at 20°C	at 50°C	at 70°C
60	0	40	0.20	0.52	0.70
80	0	20	0.59	1.25	2.07
90	0	10	2.55	4.70	7.63
60	1	39	0.22	0.41	0.62
80	1	19	0.55	1.08	1.68
90	1	9	1.85	4.35	7.49
60	5	35	0.25	0.55	1.23
80	5	15	0.73	1.48	1.85
90	5	5	1.76	4.49	7.53

حيث يُذيب 100 جزء من ثاني سلفيد الكربون 0.4 أجزاء من α ثلاثي نترو التولوين عند الدرجة 15°م و2.7 جزء عند الدرجة 46°م .

TABLE 64

SOLUBILITY OF α-TRINITROTOLUENE IN NITRIC ACID (ACCORDING TO ORLOVA [2a])

Concentration % HNO_3	Temperature °C	Solubility in g of α-trinitrotoluene in 100 g of nitric acid
78.2	48	100
	53	150
	56	200
	59	250
	61	300
80.4	44	100
	50	150
	54	200
	56	250
82.5	38	100
	46	150
	50	200
	54	250
	56	300
84.7	33	100
	41	150
	46	200
	54	300
91.8	26	150
	34	200
	45	300
	55	500
97	34	235
	47	376
	52	458
	57	650
	61	830

يشكل α ثلاثي نترو التولوين مادة تصلبية مع مركبات عطرية منيترة بشكل عالي ومع استيرات النيتريك والبعض منها يعتبر ذو أهمية عملية ملحوظة مثل خلطات α ثلاثي نترو التولوين مع Cyclonite ، Pentaerythritol ، Tetranitrate ، Tetryl .

TABLE 65

SOLUBILITY OF α-TRINITROTOLUENE (g/100 g SOLVENT)

Temperature, °C	Water	CCl_4	Benzene	Toluene	Acetone	Ethanol 95%	$CHCl_3$	Ether
0	0.0100	0.20	13	28	57	0.65	6	1.73
5	0.0105	0.25	24	32	66	0.75	8.5	2.08
10	0.0110	0.40	36	38	78	0.85	11	2.45
15	0.0120	0.50	50	45	92	1.07	15	2.85
20	0.0130	0.65	67	55	109	1.23	19	3.29
25	0.0150	0.82	88	67	132	1.48	25	3.80
30	0.0175	1.01	113	84	156	1.80	32.5	4.56
35	0.0225	1.32	144	104	187	2.27	45	—
40	0.0285	1.75	180	130	228	2.92	66	—
45	0.0360	2.37	225	163	279	3.70	101	—
50	0.0475	3.23	284	208	346	4.61	150	—
55	0.0570	4.55	361	272	449	6.08	218	—
60	0.0675	6.90	478	367	600	8.30	302	—
65	0.0775	11.40	665	525	843	11.40	442	—
70	0.0875	17.35	1024	826	1350	15.15	—	—
75	0.0975	24.35	2028	1685	2678	19.50	—	—
80	0.1075	—	—	—	—	—	—	—
85	0.1175	—	—	—	—	—	—	—
90	0.1275	—	—	—	—	—	—	—
95	0.1375	—	—	—	—	—	—	—
100	0.1475	—	—	—	—	—	—	—

إن بعضاً من التراكيب التصلبية معطاة في الجدول 66 .

كما تم فحص عدد من المركبات التصلبية tertnery الحاوية على α ثلاثي نترو التولوين مثل : α ثلاثي نترو التولوين ، 2،4 ثاني نترو التولوين ، p نترو تولوين بدرجة انصهار 16.7°م (Bell وHerty 44) ، α ثلاثي نترو التولوين ، p نترو تولوين ، o- نترو تولوين بدرجة انصهار 19.5°م (Bell وSpry 56) α ثلاثي نترو تولوين ، B- ثلاثي نترو تولوين ، Y ثلاثي نترو التولوين بدرجة انصهار 44.4°م (Gibson وDuckham وFair bairn 13) α ثلاثي نترو تولوين ، 2،4 ثاني نترو التولوين ، m ثاني نترو البنزين بدرجة انصهار 29°م (Hrynakowski وKapuscinski) .

TABLE 66

EUTECTICS WITH α-TRINITROTOLUENE

The second component	Weight % of TNT	m.p., °C	Author
Cyclonite	97.5	78.6	T. Urbański and Rabek-Gawrońska [41]
m-Dinitrobenzene	54.5	51	Hrynakowski and Kapuściński [42]
1,8-Dinitronaphthalene	82	73.4	Khaibashev and Gromova [43]
2,4-Dinitrotoluene	50	45.6	Bell and Herty [44]
	46	45	Langenscheidt [45]
	48	45.8	Hrynakowski and Kapuściński [42]
	47.4	46.3	Burkhardt [150]
Hexyl	88	78.2	Giua [46]
Nitrobenzene	7	2.0	Hammick, Andrews and Hampson [47]
Nitroglycerine	17.6	7.0	Tamburrini [48]
	15	6.4	Lehmstedt [49]
	17.1	6.3	Hackel [50]
o-Nitrotoluene	16	−15.6	Bell, Gordon, Spry and White [51]
	19.5	−9.7	
p-Nitrotoluene	42	34	Bell and Herty [44]
Pentaerythritol tetranitrate	87	76.1	T. Urbański [52]
Picric acid	65	59.8	Taylor and Rinkenbach [40]
	66	55	Giua [46]
	68	59	Hrynakowski and Kapuściński [42]
	66.4	63.3	Burkhardt [151]
Tetryl	57.9	58.3	Jefremov and Tikhomirova [53]
Trinitro-*m*-cresol	43.3	41.3	Jefremov [54]
Trinitro-*m*-xylene	92	75	Bell and Sawyer [55]; Jefremov and Tikhomirova [53]

الاسترطاب :

إن α ثلاثي نترو تولوين مركب ليس مسترطب ، وفي درجة حرارة الغرفة وعندما يعرّض للهواء فإنه يشبع بالماء ويمتص فقط حوالي 0.05% من الماء .

الثقل النوعي وكثافة التحميل :

إن الثقل النوعي لـ α ثلاثي نترو تولوين الصلب تبلغ 1.654 – 1.663 وذلك بالنسبة للعديد من آراء العلماء بينما تكون هذه الجاذبية بالنسبة للمنتج المصهور هي 1.467 عند الدرجة 82°م وكثافة TNT ، المضغوط تحت ضغوط تختلف وتتراوح من 1450 إلى 4350 كغ / سم^2 هي 1.54 – 1.62 غ / سم^2 . (1907 Kast)

وبالنسبة لـ Dautriche وبالاعتماد على الضغط المطبق يمكن لنا الحصول على قيم كثافة التحميل التالية :

Pressure, kg/cm²	Mean density, g/cm³
275	1.320
685	1.456
1375	1.558
2000	1.584
2750	1.599
3435	1.602
4125	1.610

إن الوزن الظاهري لـ α ثلاثي نترو تولوين البلوري يبلغ 0.9 .

وإذا ما تصلب ثلاثي نترو التولوين المصهور تحت الضغط فإنه يمكن الحصول على جاذبية نوعية عالية تصل إلى 1.62 وذلك عند ضغط منخفض يبلغ 5كغ/سم^3 ، وحصل بالتالي Zandrdi على القيم التالية :

Pressure, kg/cm²	Mean density, g/cm³
1	1.54
2	1.58
3	1.60
4	1.616
5	1.620

وبالنسبة لـ Kast (1921) فإن الجاذبية النوعية لـ α ثلاثي نترو تولوين عندما يسمح له أن يتصلب ببطء بعد أن ينصهر هي 1.57 ، وعندما تبرد بسرعة مع التحريك فإن المنتج المستحصل عليه له جاذبية نوعية تبلغ 1.59 – 1.61 .

الميزات اللدنة لـ TNT :

وجد كل من Jefremov و Khaibashev في عام 1945 أن TNT عند درجة حرارة الغرفة التي تبلغ 50°م وما فوق ، يظهر ميزات وخواص المادة اللدنة التي تتعرض للضغط (مثل 31.6 كغ / ملم^2) عند الدرجة 50°م ولذا فإنها تجري وتنساب عبر الفتحات في الوعاء .

في درجات حرارة تتراوح من 0°م إلى 35 °م فإن TNT يتصرف كمادة قصيفة ، وعند درجة حرارة 35 – 40 °م (أو عند 45 – 47 °م مع TNT ذو النقاوة العالية) فإنه يمكن ملاحظة الانتقال من الحالة القصيفة إلى الحالة اللدنة .

كذلك قام Jefremov و Khaibashev بفحص مصهور TNT مع مركبات نترو أخرى . وقد لاحظا الحدود الدنيا العميقة على خطوط التحاور للتدفق اللدن لخلطات TNT وحمض البكريك ، ثلاثي نترو الزايلين أو 1،8 ثاني نترو نفتالين المماثل والمناظر للخلطات التصلبية ، وعلى نقيض هذه الخطوط والمنحنيات المتناظرة والخاصة بخلطات TNT و 4،2 ثاني نترو تولوين ، فإن m ثاني نترو البنزين وتيرتيل tertyl يظهر ميزة إضافة .

التبلور :

من الضروري مراراً وتكراراً الحصول على متفجرات (ومن بينها الـ TNT) على شكل مواد مترسبة بسهولة . وقد قام Cave و Krotinger و Caleb Mc بتطوير الطريقة العامة للتبلور والتي تتألف بشكل أساسي من تقديم المحلول الساخن من المادة إلى سائل الحل البارد و ثاني أكسيد الكربون الصلب وهكذا فإنه عندما يقدم محلول من α ثلاثي نترو تولوين في الميثانول إلى الماء فإنه تتشكل بلورات صغيرة ومتناسقة والتي تكون قابلة للانسكاب والتدفق بشكل سهل، ويستحصل على بلورات متناسقة على شكل إبر وذلك عن طريق سكب محلول الميثانول من (لـ) α ثلاثي نترو تولوين على ثاني أكسيد الكربون الصلب . والنتائج معطاة في الجدول 67 .

TABLE 67

Methanol solution of TNT is poured into	Average dimensions of the crystals, μ	Limits of dimensions of the crystals, μ	Ratio of axes length/width
solid CO_2	29	3.5–80	9.6
water	25	6–60	3.0

إن معدل ونسبة التبلور في TNT قد درسها Pelchowicz و Bergmann وقد وجدا أنها تنخفض عندما تضاف مركبات متعددة مشكلة مصهور متجانس مع TNT مثل بعض المركبات العطرية حمض البكريك . وقد كان إيضاح تأثير الخلطات على المعدل الخطي لتبلور TNT موضوعاً للعديد من الدراسات

التفصيلية التي قام بها Gey و Dalbey و Van Dolah . وقد وجدوا أن بعض المركبات مثل 2،4،6 trinitrostilbene وعدداً من مشتقاته (مثل 3- نترو ، 4 نترو -2- كلورو 2- ميثوكسي ، 4هيدروكسي -4ميثوكسي) تسبب إنخفاضاً حاداً في معدل ونسبة تبلور TNT .

ومثلاً إن إضافة مول واحد % من 2،4،6 trinitrostilbene إلى TNT يقلل من النسبة الخطية للتبلور عند الدرجة 74°م على الأقل بمقدار تسعة أضعاف من 2.5 سم / دقيقة (TNT النقي) إلى 0.29 سم / دقيقة . ومركبات أخرى مثل : 2،4 ثاني نترو التولوين ، 2،4،6 ثلاثي نترو -m الزايلين ،2،4،6 ثلاثي نترو التولوين ، هكسوجين فإنها تخفض وتقلل بشكل طفيف من معدل ونسبة التبلور (مثل : إضافة مول واحد % من 2،4 ثاني نترو التولوين والهكسوجين يؤدي إلى انخفاض في معدل ونسبة تبلور TNT عند الدرجة 74°م من 2.5 سم / دقيقة إلى 1.89 و 1.78 سم / دقيقة .

درجة الغليان والضغوط البخارية :

برهن Giva في عام 1919 أنه يمكن غلي ثلاثي نترو تولوين ، وبالنسبة لهذا العالم فإنه يمكن تقطيره عند الدرجة 210 – 212°م تحت ضغط مخفض يصل إلى 10 – 12 ملم زئبقي بدون أي تفكك مرئي وظاهر . وقد وجد Belayev و Yuzefovich أن درجة الغليان لـ TNT عند ضغط 2 ملم زئبقي هي 190°م وعند الضغط 50 ملم تبلغ 245 – 250°م .

كما حدد العلماء درجة الغليان لثلاثي نترو تولوين عند الضغط العادي بواسطة الاستقراء ووجدوا أنها تبلغ 300 ± 10°م . إن التحديد واليقين المباشر لدرجة الغليان أمر مستحيل بالطبع وذلك لأنها قريبة من درجة حرارة بدء انفجار المادة .

وقد أمر A.J.B.Robertson أن الدرجة 345°م هي درجة تكثيف أبخرة ثلاثي نترو تولوين عند الضغط 760 ملم زئبقي و 232 °م عند الضغط 30 ملم

زئبقي وبالأخذ بعين الاعتبار أن الظروف والشروط الاختبارية صعبة فإنه يجب القبول بحقيقة أن نتائج العلماء الثلاثة كانت متطابقة ومتماثلة ، والقيمة 530°م التي حددها سابقاً Menzies بواسطة الاستكمال بالاستقراء والتي تمثل نتائج مقاييس ومعايير الضغوط البخارية ودرجات التبخر هي أقل احتمالاً وترجيحاً .

حدد العديد من العلماء الضغوط لثلاثي نترو التولوين . وقد قام بالقياس الأول Verola مابين عامي 1911 و1912 . وقد وجد أن القيمة 25 ملم زئبقي عند الدرجة 183°م وبعد الحصول مباشرة على هذه الدرجة يبدأ التفكك . ويسبب انبعاث الغازات ارتفاع في الضغط بسرعة . وقد بلغت النسبة مقدار 20ملم زئبقي / دقيقة .

كذلك قام Menzies ، A.J.B.Robrtson وG.Edwards بالعديد من الفحوص والدراسات حول الضغوط البخارية لـ α ثلاثي نترو التولوين وقد أعطى Edwards قيم الضغوط البخارية التالية :

درجة الحرارة م°	الضغط / سم زئبقي
60.1	5.43×10^{-5}
78.5	6.44×10^{-4}
80.2	7.16×10^{-4}
82.4	7.96×10^{-4}
99.5	4.07×10^{-3}
110.6	8.26×10^{-3}
131.1	3.48×10^{-2}
141.4	6.21×10^{-2}

قوة الامتصاص :

يمـتص α ثلاثـي نتـرو التولـوين بقـوة نسـبياً عنـد المنحنيـات والأعمـدة الكروماتوغرافيـة ويمكـن فصـلها بهـذه الطريقـة أي (الفصـل الكرومـاتوغرافي وذلـك بـالامتزاز فـي طبقات مختلفة التلون) عن مشتقات النترو للتولوين مـع عدد أدنـى من مجموعات النترو . وقد تم اقتراح استخدام العديد من الأعمدة المملوءة بمواد ماصـة أساسية إلا أن هذه المواد كانـت عرضـة لتقديم تغيير عميق فـي مركبات ثلاثـي النتـرو لـ Halfter ovenston وقـد أدخـل Kemula وأتباعـه بإدخـال بعض التطوير والتحسين وذلك باستخدام طريقة قياس الاستقطاب – الكروماتو . وهنا ملئ العمود الكروماتوغرافي بالمطاط المسحوق المتضخم بـ n- هيبتان (حالة غير متنقلة) ، والحالة المتنقلة التي تبلغ KI 0.2 في 50/50 ميثانول – محلول مائي من مركبات النترو .

وعندما يلقم العمود بمزيج من أحادي – ثاني وثلاثـي نترو التولوين ، فإن P- نتـرو تولـوين يفصـل بالتصـفية أولاً وبعـده ثـاني نتـرو تولـوين والمـادة الأخيـرة المفصولة بالتصفية كانت α ثلاثي نترو التولوين .

ب . الخواص الثرمو كيميائية (الكيماوية الحرارية) لثلاثي نيترو تولوين :

الحرارة النوعية :

أعطـى C.A.Taylor و Rinkenbach القيم التالية من أجل α ثلاثـي نترو التولوين عند درجات حرارة تتراوح من 0°م إلى نقطة انصهار المركب :

الدرجة م°	الحرارة النوعية كالوري / غ م°
∴	0.309
20	0.328
40	0.345
60	0.361
80	0.374

وتبلغ الموصلية الحرارية h ، لـ α ثلاثي نترو التولوين 0.00043 عند الدرجة 25°م (Prentiss) .

حرارة التبلور وحرارة التبخر :

بالنسبة لـ Tammann تبلغ درجة حرارة تبلور α ثلاثي نترو التولوين حوالي 4,88 كالوري / مول وبالنسبة لـ Edwards تبلغ درجة الحرارة 5.6كالوري/مول وحرارة التبخر لـ α ثلاثي نترو التولوين كما وجدها Edwards تساوي 22,7كالوري / مول . وحسب رأي A.J.B.Robertson فإن درجة الحرارة تبلغ 17,5 كالوري / مول .

حرارة الاحتراق وحرارة التشكل :

تبلغ حرارة احتراق α ثلاثي نترو التولوين 822.5 كالوري / مول Garner وAbernethy ترتبط القيمة بالحجم الثابت وتشتمل على تصحيح يسمح لحمض النيتريك المشكل في مسعر التفجير ، وانطلاقا من حرارة الاحتراق المقاسة ، تم حساب حرارة تشكل ثلاثي نترو تولوين بـ +29.1 كالوري / مول (مع افتراض الكربون غير المتبلور) . أو +28,2 كالوري / كغ . وبافتراض الشكل الماسي للكربون ، وجد Abernethy وgarner الحرارة الدنيا من التشكل أي : +10,2 كالوري / مول . الشكل 50 .

وقد أعطى علماء آخرون القيم التالية عن حرارة تشكل α ثلاثي نترو التولوين :

+16,0 كالوري / مول (Kast) .

+7,7 كالوري / مول (Bichel) .

+5,9 كالوري / مول (Kochler) .

ومن أجل حساب التأثيرات الحرارية للعمليات التي يشترك فيها α ثلاثي نترو التولوين ، تستخدم القيم التي أعطاها Garner أو Kast .

حرارة النيترة :

إن حرارة تحويل نترو التولوين إلى ثلاثي نترو التولوين المحسوب من درجات حرارة تشكل المواد المتفاعلة ومنتجات التفاعل هي :

+17,5 كالوري / مول لمنتج بداية 1،2،4، ثاني نترو التولوين (الشكل 50) .

+19,0 كالوري / مول لمنتج بداية 6،2،1 ثاني نترو التولوين .

أما حرارة التفجير فستدرس لاحقاً (تحت عنوان الميزات الانفجارية) .

ج . الخواص الكيماوية لثلاثي نيترو تولوين :

التفاعلات مع الحموض والقلويات :

مثل باقي مركبات النترو العطرية ، يعتبر ثلاثي نترو التولوين مادة مقاومة لتفاعلات الحموض ، ويمكن فقط لحمض النيتريك المركز عند درجة حرارة تزيد عن 110°م أن تؤكسده إلى 6،4،2 حمض ثلاثي نترو البنزويك وعند الدرجة 200°م يتشكل ثلاثي نترو البنزين كنتيجة لعملية إزالة الكربكسلة 245 ، إلا أن ثلاثي نترو التولوين يتفاعل مع القلويات معطياً منتجات عضوية – معدنية كما أن استعداد ثلاثي نترو التولوين للتفاعل مع القلويات قد مهد لفكرة أنه حمض . وهذه المسألة درسها Farmer في عام 1901 . وقد طبق طريقة تعتمد على تحديد المكافئ أو معامل التوزيع K من أجل ثلاثي نترو التولوين بين الحالتين السائلين وهما الماء والبنزين أو الماء والحالة الليجروين (وهي مشتقات نفطية متطايرة) مع إضافة هيدروكسيد الصوديوم إلى الحالة المائية .

بينما بالنسبة لحمض البكريك فقد تم إيجاد القيمة $k = 0.164$ بواسطة هذه الطريقة (Rothmund و drucker) ، ومن أجل ثلاثي نترو التولوين وجد Farmer $k = 2.0 \times 10^{-14}$.

وهذا يعني أن ثلاثي نترو التولوين هو حمض أضعف بمقدار عشرة مرات من حمض البكريك . ومن حيث التأثير والفعالية ، ليس له ميزات حمضية .

وقد استنتج Brand وأتباعه بشكل مماثل من نتائج الدراسات الفوتومترية الطيفية (وهي دراسة وقياس الشدة النسبية لأجزاء الطيف) أن 6،4،2 ثلاثي نترو التولوين في محلول مؤلف من 100 % من حمض الكبريت لم يَتم تأنيه ويمكن له أن يخضع لتأين جزئي فقط في حالة الأوليوم المركز بشدة ، وهذه الفحوص قد درست بالتفصيل سابقاً ، ومن جهة أخرى يجب لفت الانتباه إلى أن الفحوص

الكريومترية لمركبات النترو والمشار إليها مسبقاً والتي أدت بـ Hantzsch أن يشرح وجهة النظر القائلة بأن مجموعة النترو قد تضفي ميزة القاعدية للمركب . وقد أعطى فقط p- نترو تولوين كمثال عن هذا . وقد اقترح Gillespie أن 2،4،6 ثلاثي نترو تولوين في محلول حمض الكبريت يتصرف كذلك كأساس أو قاعدة . وقد حاول Wyatt وBrayford شرح "عدم الانسجام" (التناقض) للنتائج الكريومترية وسبكتروغرافية ، وبالاستناد على مقاييسهم الكريومترية على محاليل من 2،4،6 ثلاثي نترو التولوين ، 1،3،5 ثلاثي نترو البنزين وحمض البكريك في حمض الكبريت بوجود مركبات متداخلة (متضاربة) مع تفكك المذيب وخلصوا بالنهاية إلى نتيجة مفادها أنه بالاعتماد على المقاييس الفوتومترية الطيفية ، يجب اعتبار مركبات بولي النترو كمواد إلكتروليتية أي أن محلولها في الماء لا يحوي على أيونات ولا يوصل التيار الكهربائي .

والقلويات ، عندما تتفاعل مع ثلاثي نترو التولوين ، فإنها تترك تغيراً ملحوظاً وبسهولة في المادة معطياً بذلك منتجات إضافة ذات لون بني أو أحمر وحاوية على المعدن . تفصل الحموض غير العضوية عن هذه المنتجات مادة عضوية والتي لم تعد ثلاثي نترو التولوين . وقد جرت العديد من الفحوص لتوضيح بنية وتركيب هذه المادة إلا أنها لم تعطي إجابة محددة حتى الآن . وقد اهتم العديد من العلماء بفحص ثلاثي نترو التولوين لسنوات عديدة مرت وأبدوا اهتماماً في دراسة طبيعة هذه المواد (مثل Wilbrand) في عام 1863 ، Hepp في 1882 . وقد كان Korczynski واحداً من الأوائل الذين تفحصوا التفاعل بشكل كمي . وفي عام 1908 قدم الأمونيا الجافة للعديد من مركبات النترو بما في ذلك ثلاثي نترو التولوين وثلاثي نترو البنزين . وعندما تم التفاعل في درجة حرارة منخفضة تصل إلى (−10°م) وجد أن جزيء واحد من ثلاثي نترو التولوين يمتص جزيئين من الأمونيا ليشكل مركباً معقداً يعزى إليه العالم الصيغة التالية :

$$-CH_3(NO_2)_2C_6H_2 \begin{cases} \nearrow O \\ -ONH_4 \\ \searrow NH_2 \end{cases}$$

(Wheland و Bard و Cf.Faar) .

وقد حصل كل من Hantzsch و Kissel عن طريق معالجة ثلاثي نترو التولوين بكحوليت البوتاسيوم (مثل ميثيليت) على مركب إضافة يُعزى إليه البنية والتركيب المعطاة سابقاً من قبل Angeli من أجل المنتج المستحصل عليه من ثلاثي نترو البنزين و CH_3OK (I) .

CH_3, O_2N, NO_2, N → O, KO, OCH_3

(I)

وبالتوافق مع عمل Meisenheimer فإنه يجب تمثيل البنية حسب الصيغة (II) وذلك باستخدام حاشية تفسيرية (تذييل) أكثر عصرية وحداثة .

CH_3, OCH_3, O_2N, NO_2, N, O, OK

(II)

وقد أظهرت دراسات أخرى (Hantzsch و Picton) أن الحموض اللاعضوية مثل حمض الكبريت تفكك هذه الأملاح مع انبعاث أكاسيد النتروجين تترسب منتجات ذات تحول قاسي من ثلاثي نترو التولوين بشكل آني ، ومن بين تلك المنتجات هناك مشتقات Stilbene ، ومنتجات أكسدة مجموعة الميثيل . حاول Copisarow شرح التغيرات التي يخضع لها ثلاثي نترو التولوين تحت تأثير

الكحوليت أو هيدروكسيد المعدنية القلوية وذلك بواسطة المنهج التالي الذي أوضح فيه آلية تشكل مشتقات نترو – نتروزو من ثاني البنزيل (II) و Stilbene (IV) ويتبع بتشكل مركبات آزوكسي (V) التي ربما تتحول إلى مركبات آزوكسي أكثر تعقيداً :

(III)

(IV) (V)

قام Giva و Reggiani بمفاعلة كحوليت الصوديوم مع ثلاثي نترو التولوين في محلول الأسيتون وحصلوا على منتجات إضافة متعددة ، حاوية على نسب متنوعة من الكحوليت (1−3 جزيئات من C_2H_5ONa من أجل جزيء واحد من ثلاثي نترو التولوين) . وبمعالجة المنتجات بحمض غير عضوي ، حصلوا على مركبات صفراء اللون غير بلورية والتي اعتبروها مزيجاً من عدة مواد والتي كانت عبارة عن مشتقات ثاني البنزيل مثل :

(VI)

Stefanovich وبالاعتماد على صيغة Meisenheimer عزى الصيغة VII و VIII إلى منتجات الإضافة لـ α ثلاثي نترو التولوين مع اثنين أو ثلاثة جزيئات من كحوليت البوتاسيوم .

(VIII) (VII)

وقد أقر أن الحد الأعظمي للجزيئات الثلاثة لكحوليت يمكن إضافتها إلى α ثلاثي نترو التولوين ، ويكون الرقم مساوياً لعدد مجموعات النترو .

قام T.Urbanski و Pawlowski بفحص الأملاح المشكلة عند نيترة نترو تولوين في محلول الأسيتون – الكحول مع كحوليت الصوديوم وكذلك مع محلول كحولي من $Ba(OH)_2$.

وقد تم الحصول على منتجات إضافة متعددة ومتنوعة وذلك حسب نسبة ومعدل الكحوليت أو هيدروكسيد مثل :

من : $CH_3.C_6H_2(NO_2)_3 + C_2H_5OBa$

إلى : $CH_3.C_6H_2(NO_2)_3 + 3C_2H_5OBa$

وعند تحميض هذه الأملاح بحمض الكبريت يترسب منتج أصفر شاحب اللون مع انبعاث مؤقت لأكاسيد النتروجين .

يذوب ناتج الترسيب الأصفر الشاحب اللون (Tacid) في الأسيتون ولكنه يكون غير ذواب في معظم المذيبات العضوية وهكذا فإنه يختلف عن TNT ، وله ميزة حمضية وقادر على تشكيل أملاح .

يفترض T.Urbanski أن له بنية وتركيب مركب ثاني فينيل – ثاني فينيلين (IX) .

CH_3 OC_2H_5 CH_3 OC_2H_5 CH_3 OC_2H_5 CH_3 OC_2H_5

O_2N NO_2

NOOH NOOH NOOH NOOH

(IX)

تختلف الميزات الانفجارية للمركب IX وبشكل ملحوظ عن ميزات ثلاثي نترو تولوين . إن قوته الانفجارية تكون أدنى بكثير عن تلك الخاصة بثلاثي نترو تولوين والتي يمكن شرحها من خلال عدد أصغر من مجموعات النترو الموجودة. إن كل من " T . acid " نفسه وأملاحه يكونا حساسيين للحوافز الميكانيكية والحرارية أكثر من ثلاثي نترو تولوين .

حصل كل من T.Urbanski و Pawlowski على القيم التالية :

حيث "T.acid" يشتعل ويلتهب عندما يسخن إلى 210°م بعد 4 ثواني .

225°م بعد 0.5 ثانية .

ملح الصوديوم لـ T.acid عند الدرجة 185°م لعد 4 ثواني .

200°م بعد 0.5 ثانية .

ملح النحاس لـ T.acid عند الدرجة 210°م بعد 4 ثواني .

225°م بعد 0.8 ثانية .

ملح الحديديك لـ T.acid عند الدرجة 220°م بعد 4.5 ثانية .

235°م بعد 0.6 ثانية .

ملح الزنك لـ T.acid عند الدرجة 230°م لعد 3.5 ثانية .

245°م بعد 0.8 ثانية .

إن T.acid عندما يكون في تماس مع اللهب ، يشتعل بشكل آني مثل نترو السيللوز الجاف . إن أملاح T.acid تشتعل بسهولة . كذلك فإن حساسيتها للارتطام تكون عالية جداً وذلك لكونها من نفس النظام والترتيب مثل tetryl . وبالنسبة لـ Bowden فإن درجة البدء لمنتج المعالجة المطوّلة لـ TNT مع الأمونيا الرطبة (لمدة 66 ساعة) تكون فقط 67°م . إلا أن هذه الملاحظة لم يبرهن عليها علماء آخرون والذين وجدوا أن درجة البدء للمنتج هي 250°م أي من نفس الترتيب والنظام مثل TNT (290 °م) وذلك ضمن حدود الخطأ الإختباري والتجريبي . وحتى إن لم يتفق كل العلماء مع الرقم المتدني الذي أعطاه Bowden عن درجة بدء المنتجات المستحصل عليها بواسطة مفاعلة ثلاثي نترو تولوين مع القلويات فقد تم التأكد مرات عدة على أن هذه المنتجات تكون حساسة للحرارة ، الارتطام والاحتكاك أكثر من ثلاثي نترو تولوين نفسه ، كما أن حساسيته العالية تكون ذات أهمية عملية أكبر وهي بنفس الوقت تحذير لوجوب توخي الحذر في عدم إيجاد أي تماس لـ TNT مع القلويات وخاصة بوجود المذيبات العضوية مثل الكحول ، الأسيتون .... إلخ . وهناك دليل على أن منتج التفاعل عن ثلاثي نترو التولوين مع كحوليت البوتاسيوم والذي ينفجر عندما يسخن إلى الدرجة 130°–150°م قد يشتعل بشكل آني في درجة حرارة الغرفة . وبالنسبة لـ Dupré فإن درجة حرارة البدء لثلاثي نترو التولوين تنخفض بشكل ملحوظ عند إضافة مواد متعددة مثل : الكبريت ، الفسفور ، أسود الأنيلين وعندما يضاف هيدروكسيد البوتاسيوم عند الدرجة 160°م يشتعل ثلاثي نترو التولوين أو ينفجر في الحال . ويشتعل مزيج من ثلاثي نترو التولوين المسحوق وهيدروكسيد البوتاسيوم المسحوق عندما يسحن إلى الدرجة 80°م . ويتصرف مزيج مع هيدروكسيد البوتاسيوم بنفس الطريقة على الرغم من أن التفاعل يكون أقل شدة وعنفاً .

وعند التسخين السريع يحدث الاشتعال في درجة حرارة 80°م ولكن عند التسخين البطيء لا ينفجر المزيج حتى إن وصلت درجة الحرارة إلى 200°م ، فقط يحدث تفكك تدريجي .

وعندما توضع قطعة من هيدروكسيد البوتاسيوم في ثلاثي نترو تولوين المصهور عند الدرجة 100°م فإنه يصبح مغطى بطبقة تمنعه من التفاعل مجدداً، ولكن عند إضافة قطرة من الكحول والتي تذيب كل من ثلاثي نترو التولوين وهيدروكسيد البوتاسيوم فإن المزيج يشتعل في الحال .

التفاعل مع مواد غير عضوية :

تفحص A.J.B Robertson تأثير المواد المتعددة على نسبة ومعدل التفكك الحراري لثلاثي نترو التولوين . وقد قاس النقصان في فترة الحث والتحريض (أي الفترة الزمنية المنقضية بين تطبيق الحرارة على العينة وكمية "مقدار" الانفجار) التي تسببها إضافة مادة دخيلة على ثلاثي نترو التولوين الجدول 68

TABLE 68

INFLUENCE OF ADMIXTURES ON THE INDUCTION PERIOD OF THERMAL DECOMPOSITION OF α-TRINITROTOLUENE

Admixture	Temperature °C	Diminution of the induction period, τ, by sec
1.9% of Fe_2O_3	297	3.9
11% of ferro-α-nitroso-β-naphthol complex	276	45
9% of diphenylamine	287	14

إن فترة الحث بالنسبة لثلاثي نترو تولوين النقي عند الدرجة 275°م هي 12 دقيقة وعند الدرجة 328°م هي 50 ثانية . وكما وجد T.Urbanski و Pillich فإن إضافة الكبريت إلى TNT يؤدي البدء إلى الانخفاض ويمكن معرفة هذا من خلال البيانات التالية :

محتوى الكبريت %	درجة البدء م°
TNT النقى	333
5	304

10	264
20	284
30	275

إن الانفجار الذي يسببه تسخين TNT أضاف إليه 5 – 10 % من الكبريت يكون أعنف بكثير من انفجار TNT النقي . والفحوصات والدراسات حول تأثير المعادن على TNT تعتب ذات أهمية خاصة .

وقد تم القيام بالعديد من الدراسات المكثفة حول تأثير الرصاص ، الألمنيوم ، والحديد على TNT بوجود حمض النيتريك من قبل Kovache و Thibon في عام 1918 .

وقد وجد من خلال هذه الدراسات والفحوص أنه عند تسخين TNT مع قطع من الرصاص ، الألمنيوم أو الحديد بوجود حمض النيتريك المخفف مع الماء إلى تركيز يصل إلى حوالي 13 % من HNO_3 ، فإنه يتشكل منتج والذي يحتوي على نسبة ملحوظة من المعدن والذي كان غير ذواب في التولوين وقابلاً للاشتعال وكذلك حساساً وسريع التأثر بالارتطام والاحتكاك . وقد كانت منتجات التفاعلات لـ TNT مع الرصاص والحديد حساسة بشكل خاص ، ويمكن لها أن تشتعل عندما تسخن مع حمض النيتريك أو مع خلطات من حموض الكبريت والنيتريك .

إن تركيب هذه المنتجات لم يحدد بعد ، ومن الممكن أن تكون خلطات مكونة من مركبات معقدة ذات تركيب متنوع ومتعدد . إن محتوى الرصاص في المنتج المستحصل عليه في التفاعل مع الرصاص يعطي دليلاً على التركيب والبنى المتغيرة والقابلة للتبدل . يختلف محتوى الرصاص من 23.5 إلى 64.5 % pb وذلك بالاعتماد على طريقة تحضيرهم . وعند مفاعلة TNT مع المعادن بوجود خلطات من حموض الكبريت والنيتريك المخففة بالماء فإنه يتم الحصول على منتجات مشابهة ومماثلة ، على الرغم من أن وجود حمض الكبريت يمنع تشكلهم إلى حد ما . يمكن لهذه المنتجات أن تتشكل بينما يغسل TNT بواسطة الماء ليتحرر من الحمض ، لأنه عندما يُزال الجزء الأكبر من حمض الكبريت ، فإن حمض النيتريك المتبقي يمتص بقوة من قبل TNT المصهور .

وبالنسبة لـ Kovache و Thibon قد تتشكل هذه المركبات المعدنية في أجزاء رصاصية أو حديدية من وحدة المصنع وقد تكون سبباً كامناً للعديد من الحوادث .

وجد كذلك كل من Kovache و Thibon أن المنتجات المعدنية القابلة للاشتعال المشابهة قد تشكلت بواسطة مشتقات التولوين المنيترة الدنيا مثل : p نترو تولوين و 2،4 ثاني نترو تولوين وكذلك بواسطة ثلاثي نترو البنزين . إلا أن ثلاثي نترو البنزين وثلاثي نترو الزايلين لا يتفاعلان بهذه الطريقة . ويبدو من المؤكد أن المنتجات المدروسة لها بنى وتراكيب معقدة وذلك لكونها نتيجة لاختزال جزئي لمجموعة أو مجموعات النترو بواسطة المعدن في وسط حمضي وتتبع بأكسدة بواسطة حمض النيتريك . تؤدي الأكسدة إلى منتجات غير محددة وقابلة للاشتعال وذات وزن جزيئي عالي ومرتفع .

تأثير الحرارة :

يعتبر ثلاثي نترو التولوين مادة مقاومة للحرارة وقد جرت الكثير من الدراسات والبحوث الموسعة عن هذه الميزة لـ TNT من قبل Kast و Verola وقد حصل كلاهما على نتائج متطابقة .

وبالنسبة لـ Verola فإن تسخين TNT عند الدرجة 130°م لمدة 100ساعة لا يحدث أي تفكك أما Kast فقد وجد عند تسخين ثلاثي نترو التولوين عند الدرجة 150°م لمدة 4ساعات أنه لا يوجد انبعاث للغازات نتيجة تفككه , وبالنسبة لـ Verola يبدأ الانبعاث المميز لمنتجات التفكك الغازي عند الدرجة 160°م وقد أكد Kast أنه عند الدرجة 240°م يشتعل ثلاثي نترو تولوين في غضون 0.5 ساعة .

ويحدث تفكك ناشر للحرارة ملحوظ عند الدرجة 270°م . أما درجات الحرارة التي تتراوح من 295 – 330°م فهي درجات الحرارة الحقيقة لاشتعال TNT (وجد Verola أنه عند الدرجة 281 – 286°م يحدث ذلك) وبالنسبة لـ Micewicz و Majkowski فإن درجة حرارة الاشتعال لـ TNT هي 312–

318°م . تفحص كذلك VEROLA تأثير التسخين المطول على درجة انصهار TNT . والتسخين عند الدرجة 145 – 150°م يعطي النتائج التالية :

قبل التجربة كانت درجة الحرارة 80.75°م .

بعد 18 ساعة تسخين 80.66°م .

بعد 42 ساعة تسخين 80.55°م .

بعد 80 ساعة تسخين 80.25°م .

بعد 127 ساعة تسخين 80.20°م .

بعد 158 ساعة تسخين 80.13°م .

بعد 177 ساعة تسخين 79.90°م .

وفي مجموعة أخرى من التجارب والاختبارات حصل Verola على ما يلي :

بعد التسخين لمدة 290 دقيقة تقريباً عند الدرجة 180°م 78°م .

بعد التسخين لمدة 180 دقيقة تقريباً عند الدرجة 201°م 77°م .

بعد التسخين لمدة 45 دقيقة تقريباً عند الدرجة 217.5°م 59°م .

إنه من الصعب اشتعال واحتراق TNT وعندما يسخن مباشرة على لهب فإنه ينصهر , ويحترق فقط عندما يتعرض لدرجة حرارة عالية (حوالي 300°م) ولهذا السبب فقد تم قبول وجهة النظر التي تقول أن من إجراءات السلامة والأمان التعامل مع TNT في درجات حرارة مرتفعة وبوجود لهب .

إلا أنه هناك حقيقة يجب أخذها بعين الاعتبار وهي أن TNT المصهور يكون أكث حساسية وتأثراً بالارتطام أكثر مما يكون عليه في الحالة البلورية (الجدول 75 ، الشكل 74) . بالإضافة إلى ذلك أنه إذا اشتعلت كميات كبيرة من TNT فإن الاحتراق يستمر بشدة وعنف وحتى أنه يسبب انفجار .

تأثير الضوء :

لوقت طويل عرف عن ثلاثي نترو التولوين أنه يخضع لتغيرات بعيدة المدى تحت تأثير ضوء الشمس ، حيث تتشكل منتجات ذات لون غامق والتي لم يعرف حتى الآن بنيتها وتركيبها .

وفي عام 1907 وجد Kast أن درجة الانصهار لثلاثي نترو التولوين تهبط من 80.0°م إلى 79.5°م بعد التعرض للإشعاع لمدة أسبوعين .

وقد أظهرت دراسات وبحوث Molinari و Giaea أن درجة الانصهار لثلاثي نترو التولوين الذي يعرّض لضوء الشمس لمدة 3 أشهر في الهواء الطلق تهبط من 80°م إلى 74°م . إلا أن ثلاثي نترو التولوين عندما يعرّض للأشعة في غياب الهواء في الخواء فإنه قلما تظهر فيه أية تغيرات لونية أو في درجة الانصهار . وبالنسبة لـ oddo و lodati فإن ثلاثي نترو التولوين وتحت تأثير الإشعاع يخسر جزئياً النتروجين ويتحول إلى مركب ذو ميزة حمضية .

ويفترض كل من Schultz و Ganguly أن ثلاثي نترو التولوين يخضع لعدد من عمليات الأيسومرة والتي تتألف من تحول أكسجين مجموعة النترو إلى مجموعة الميثيل (كما في تفاعل Ciamician و Silber) . يتفاعل مركب النترو XIII مثل أوكسيم الكوينون (aXIV و bXIV) .

(XIII) (XIV a) (XIV b)

عزل العلماء المنتج الوسيطي (المتوسط) XI إلا أن النواتج XII و XIII فإنها افتراضية .

وقد وجد Naoúm أن ثلاثي نترو تولوين عندما يتعرض للضوء فإنه يعطي منتج ذو الصيغة $C_{14}H_8O_{10}N_5$ غير الذواب في البنزين أو الماء ويكون حساساً بشكل استثنائي للارتطام . بالإضافة إلى ذلك فإنه يتشكل صباغ أحمر ذواب في الماء .

ويفترض Krauz و Turek أنه عند التعرض لضوء الشمس تتشكل بشكل أساسي حموض البكريك وثلاثي نترو البنزويك إلا أن وجهة النظر هذه لم يبرهن عليها علماء آخرين (Wichert و Donat) والحقيقة هي أن ثلاثي نترو التولوين يخضع لتغيرات ملحوظة عندما يتعرض لضوء الشمس وهذا يؤدي بنا إلى ضرورة حمايته من الأشعة . حيث يجب حماية كل النوافذ في أبنية مصنع TNT ضد ضوء الشمس (كأن تدهن بلون أزرق) .

التفاعل مع سلفيت الصوديوم :

يتفاعل ثلاثي نترو التولوين α ببطء شديد مع محاليل سائلة من سلفيت الصوديوم ، وبهذا فإنه يختلف عن الأيسومرات غير المتماثلة التي يمكن لها التفاعل بسرعة شديدة . كذلك قد يكون اتجاه تفاعل α ثلاثي نترو التولوين مختلفاً ومتبايناً . حيث يتفاعل α ثلاثي نترو التولوين مع المحاليل المخففة (5 %) لسلفيت الصوديوم في درجة حرارة الغرفة لتعطي منتجات إضافة ذات لون أحمر .

وبالنسبة لـ Murauor في درجة حرارة الغرفة يحدث ما يلي :

3% من محلول سلفيت الصوديوم يذيب 0.3% من ثلاثي نترو تولوين α .

16% من محلول سلفيت الصوديوم يذيب 0.6% من ثلاثي نترو تولوين α.

12% من محلول سلفيت الصوديوم يذيب 2.3% من ثلاثي نترو تولوين α.

ويمكن استرداد ثلاثي نترو التولوين α من المحاليل بواسطة تحميضه أو ببساطة بواسطة التخفيف بالماء .

وعند درجات حرارة مرتفعة ، يخضع ثلاثي نترو تولوين لتحول أقسى . وهذا نتيجة لتأثير كل من Na_2SO_3 ولدرجة PH المرتفعة للمحاليل ، حيث تستبدل مجموعة NO_2 واحدة بمجموعة SO_3Na . وهكذا يستمر التفاعل بنفس الطريقة كما في حالة الأيسومرات غير المتماثلة :

$$CH_3C_6H_2(NO_2)_3 + Na_2SO_3 \longrightarrow CH_3C_6H_2(NO_2)_2SO_3Na + NaNO_2$$

تفاعلات أخرى :

تُنشط مجموعة الميثيل في ثلاثي نترو تولوين بقوة بواسطة مجموعات النترو الموجودة فيها . ويمكن أن يعزى هذا إلى الترابط الزائد للتولوين , والذي يتعزز بقوة لوجود التأثير المحرض لمجموعات النترو الثلاثة . وهذا هو السبب وراء تفاعل ثلاثي نترو التولوين بسهولة مع p- نترو صوديوم ميثيل الأنيللين بوجود الهيدروكسيد ليشكل بعدها الأنيل (XV) الذي يتحلمه بعدها إلى ثلاثي نترو بنزالدهيد .

$$(O_2N)_3C_6H_2{-}CH_3 + O_2N{-}C_6H_4{-}N(CH_3)_2 \longrightarrow$$

$$(O_2N)_3C_6H_2{-}CH{=}N{-}C_6H_4{-}N(CH_3)_2 \longrightarrow$$

(13)

يتفاعل ثلاثي نترو التولوين بنفس الطريقة مع بنزالدهيد في وسط قلوي ليشكل مشتق stilbene :

$$O_2N-C_6H_2(NO_2)_2-CH_3 + OHC-C_6H_5 \xrightarrow[\text{كحول}]{\text{في محلول}} \quad (14)$$

$$O_2N-C_6H_2(NO_2)_2-CH=CH-C_6H_5 \quad (XVI)$$

إن التفاعل يعتبر ناشراً للحرارة ، فمثلاً يتفاعل مزيج من نترو التولوين وبنزالدهيد بغياب المذيب عندما تضاف بضعة قطرات من البيبريدين .

يكون التفاعل شديد جداً بحيث أن المزيج قد يشتعل ، ويتفاعل مجموعة الميثيل لثلاثي نترو التولوين مع ألداهيدات أخرى بطريقة مشابهة . ولهذا السبب يجب حفظ ثلاثي نترو التولوين بعيداً عن تأثير ومفعول الألداهيدات وخاصة في وسط قلوي . لذا قد تتشكل الألداهيدات تحت تأثير الحموض على الخشب . ولذا فإن الأحواض الخشبية التي استعملت مسبقاً من أجل غسل TNT قلما تستخدم

في هذه الأيام . وبالنسبة لـ Heinke فإن ثلاثي نترو التولوين يتفاعل مع ديأزوميثان ، حيث تفقد ثلاثة جزيئات من الأخير ذراتها من النتروجين وتتحد مع جزيء من ثلاثي نترو التولوين كمجموعات ميثلين والجزيء الرابع من ديأزوميثان يتصل مباشرة بنفس الجزيء من ثلاثي نترو التولوين :

$$C_6H_5N_3O_6 + 4CH_2N_2 \longrightarrow C_{10}H_{11}N_5O_6 + 3N_2 \qquad (15)$$

وقد حدد Boer تركيب وتوليفة المنتج .

كذلك فإن مفاعلية مجموعة الميثل في ثلاثي نترو التولوين تكون واضحة في التفاعل مع فورم الألداهيد . حيث يتصل جزيء من الأخير ليشكل مشتق نترو لكحول فينيل إيثيل (XVII) .

CH_2CH_2OH ; O_2N ; NO_2 ; NO_2 (XVII)

إن مجموعة الميثيل قابلة للأكسدة وبسهولة ، حيث تعطي زيادة وارتفاعا في حمض ثلاثي نترو البنزويك الذي يكون غير مستقر بسبب تراكم مجموعات النترو ويفقد بدوره CO_2 الخاص به ليشكل ثلاثي نترو البنزين .

CH_3 ; O_2N ; NO_2 ; NO_2 $\xrightarrow{Cr_2O_3}$ $COOH$; O_2N ; NO_2 ; NO_2 $\xrightarrow{-CO_2}$ O_2N ; NO_2 ; NO_2

منتجات الإضافة :

إن ثلاثـي نتـرو التولـوين مثـل هيـدرو كربونـات العطريـة المنيتـرة بشـكل مرتفـع الأخـرى يشـكل بسـهولة مركبـات إضـافة مـع هيـدرو كربونـات المتعـددة الحلقـات والأمينات . وقد درست منتجات الإضافة المشكلة بواسطة α- ثلاثي نترو التولوين بشـكل موسـع ومكثـف مـن قبـل Hepp و Kremann وهنـاك بعـض مـن هـذه المنتجات المجدولة أدناه (الجدول 69) .

كذلك يشكل α ثلاثي نترو تولوين مركبات إضافة (1:1) مع α نترو نفتالين بدرجـة انصـهار 64.7 (ينصـهر مـع تفكـك مؤقـت وآنـي) (Wogriz و Vari و Taylor و Rinkenbach Froloa وبالنسبة لـ T.Urbanski فإن α ثلاثي نترو التولوين يشكل مع رباعي نترات إيرثيتول مركب إضافة غير مستقر (1:4) وينصهر عند الدرجة 65°م .

TABEL 69

Hydrocarbon or amine, etc.	Molecular proportion α-trinitrotoluene/second component	Melting point °C	Form
anthracene	1:1	102.5	brown-yellow needles
acenaphthene	1:1	112.0	
phenanthrene	1:1	87.5	
fluorene	1:1	85.0	
naphthalene	1:1	96.5	straw yellow needles
aniline	1:1	83–84	red needles
dimethylaniline	1:1	—	violet needles
diphenylamine	2:3	31.0	red needles
carbazole	1:1	~140.0	yellow needles
α-naphthylamine	1:1	141.5	dark red needles
β-naphthylamine	1:1	113.5	light red needles
benzyl-β-naphthylamine	1:1	106.5	purple needles
dibenzyl-β-naphthylamine	1:1	108.0	brick red needles
o-toluidine	1:1	53–55	light red needles
m-toluidine	1:1	62–63	light red needles
benzaldehyde phenyl-hydrazone	2:1	84	dark red needles

د . توضيح تركيب α ثلاثي نترو التولوين :

إن تركيب α ثلاثي نترو التولوين يستند على التفاعلات التالية :

CH_3 ، O_2N ، NO_2 ، NH_2

ديأزة

والتفاعل مع الكحول

اختزال

أكسدة

HNO_3+CrO_2

هـ . حركية تفاعل نيترة ثنائي نترو التولوين إلى ثلاثي نترو التولوين

استنتج Bennett وأتباعه من نتائج دراستهم حول حركية نيترة 2،4 ثاني نترو التولوين إلى 2،4،6 ثلاثي نترو التولوين أن التفاعل من الترتيب الثالث ويمكن تمثيلها حسب التالي :

$$DNT + NO_2^+ + HSO_4^- \longrightarrow TNT + H_2SO_4 \qquad (17)$$

$$DNT + NO_2^+ + H_2SO_4 \longrightarrow TNT + H_2SO_4^+ \qquad (18)$$

وبوجود الأوليوم يحدث التفاعل التالي :

$$DNT + NO_2^+ + H_2SO_7^- \longrightarrow TNT + H_2S_2O_7 \qquad (19)$$

يمكن تمثيل معدل ونسبة تفاعل النيترة بوجود حمض الكبريت حسب مايلي:

$$\frac{d[TNT]}{dt} = K[DNT]\,[NO_2^+]\,[H_2SO_4^-] + \acute{K}[DNT]\,[NO_2^+]\,[H_2SO_4] \qquad (20)$$

إن الثوابت K وَ K مستقلة عن الوسيط وعن تركيز حمض الكبريت ، إذا كانت O_2 تشير إلى نسبة حمض النيتريك المتفكك إلى أيونات NO_2^+ فإن :

$$[NO_2^+] = O_2[HNO_3] \qquad (21)$$

ومن هذا يمكن لنا أن نشتق الموازنة التالية لمعدل ونسبة تفاعل النيترة :

$$\frac{d[TNT]}{dt} = \{ K[H_2SO_4^-] + \acute{K}[H_2SO_4] \} [DNT] [HNO_3] O_2 \quad (22)$$

وعند تركيز ثابت لحمض الكبريت يمكن تمثيل معدل ونسبة النيترة بواسطة موازنة التفاعل من الترتيب (الدرجة) الثانية .

$$\frac{d[TNT]}{dt} = K_2[HNO_3] [DNT] \quad (23)$$

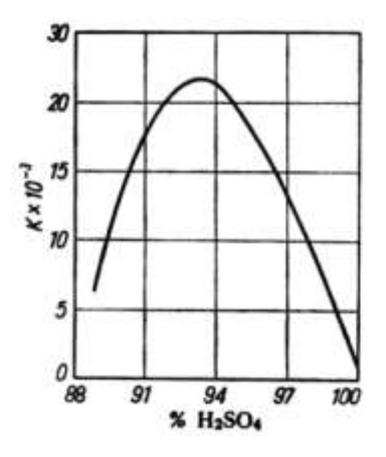
حيث K_2 هي ثابت النسبة للتفاعل من الدرجة الثانية .

وقد اشتق Bennett وأتباعه من الموازنة (22) الموازنة العامة التالية عندما يستخدم الأوليوم :

$$\frac{d[TNT]}{dt} = K[HSO_4^-] + \acute{K}[HSO_4] + \acute{\acute{K}}[HS_2O_7^-] [DNT] [HNO_3] O_2 \quad (24)$$

إن قيم K وَK وًK والخاصة بتراكيز حمض الكبريت تتراوح من 87.4% لـH_2SO_4 إلى الأوليوم الحاوي على 29.1 % من SO_3 عند درجات حرارة تتراوح من 60°م إلى 120°م وقد تم تحديدها بشكل تجريبي واختباري .

إن التجارب والاختبارات تكون في توافق مع الموازنات والمعادلات المشتقة ، وبشكل خاص ، المعادلات التي تظهر أن الزيادة في معدل التفاعل تكون بسبب انخفاض تركيز حمض الكبريت من 100 إلى 92 % ويمكن إيضاح ذلك من خلال حقيقة أن تركيز أيونات $H_2SO_4^-$ يزداد بشكل ملحوظ بينما ينخفض تركيز الأيون NO_2^+ بشكل طفيف فقط ، إن انخفاض تركيز حمض الكبريت إلى مادون 92% من H_2SO_4 يؤدي إلى انخفاض في تركيز NO_2^+ بشكل أسرع من الزيادة الحاصلة في تركيز $H_2SO_4^-$ وهكذا تنخفض نسبة ومعدل التفاعل . ومن أجل تفحص صحة نظريتهم وفرضيتهم قام Bennett وأتباعه بإضافة $KHSO_4$ إلى مزيج النيترة . وكما توقعوا ، عند التركيز الحمضي الذي يزيد عن 92 % يزداد معدل التفاعل . وحسب هذه النظرية ، كان هذا نتيجة للزيادة في تركيز الأيونات HSO_4^- . إلا أنه عند التراكيز التي تصل إلى مادون 92% من H_2SO_4 ، فإن إضافة $KHSO_4$ يؤدي بنسبة ومعدل التفاعل أن ينخفض وذلك لإن الزيادة في تركيز أيونات HSO_4^- يؤدي إلى انخفاض في تركيز أيونات NO_2^+ .



الشكل 65

وكما أشير مسبقاً فإن تركيز مستقبل البروتون (HSO_4^- في مثالنا) ليس العامل الوحيد في مسألة تحديد معدل ونسبة التفاعل .

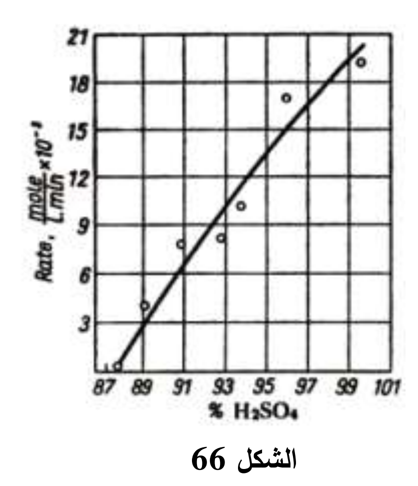
وإن ظهور أن تركيز HSO_4^- له تأثير ملحوظ على معدل ونسبة التفاعل ، فإن هذا قد يكون بسبب حقيقة أنه في خلطات النيترة المركزة (فوق 92 % من H_2SO_4) يترافق التركيز العالي لـ $H_2SO_4^-$ بتركيز عالي لـ NO_2^+ إلا أن معادلات Bennett مفيدة ونافعة من أجل حساب معدل ونسبة نيترة ثاني نترو التولوين إلى ثلاثي نترو التولوين . وقد كرر Orlova تجارب واختبارات Bennet ، من خلال دراسة آلية نيترة ثاني نترو التولوين في خلطات النيترة الغنية بحمض النيتريك الذي يذيب ثاني نترو التولوين أي ضمن شروط وظروف متجانسة . ومن أجل 0,7مول من ثاني نترو التولوين ، استخدمت 3,8مول من HNO_3 في 12مول من H_2SO_4 . كما أن تركيز حمض الكبريت قد تغير من 87 إلى 100 من H_2SO_4 . ودرجة الحرارة كانت عند الدرجة 90°م ، وعلى نقيض النتائج التي توصل إليها Bennet فإن Orlova لم تجد أي حد أعظمي في نسبة ومعدل النيترة (الشكل 66) والذي يعزى سببه إلى تجانس وسط التفاعل .

درس Orlova كذلك التغير والتبدل في معدل نيترة ثاني نترو التولوين تحت تأثير التحريك والهز . وقد تم التفاعل في مزيج نيترة حاوي على 16 % من

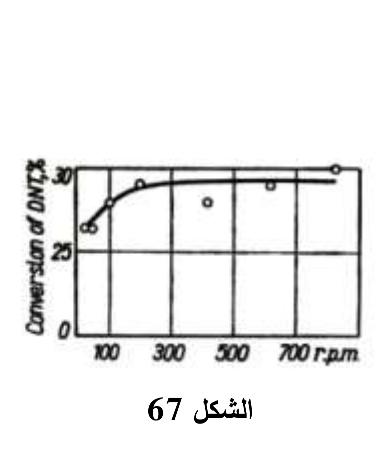
HNO_3 ، 81 % من H_2SO_4 حيث كانت نسبة مزيج النيترة / ثاني نترو تولوين = 1.5 ودرجة الحرارة تبلغ 90°م والزمن يبلغ 40 دقيقة .

وقد وجد Orlova أنه لا يمكن الحصول على تحسين في المردود عند نسبة ومعدل محدد من التحريك الشكل (67) . وهناك عامل آخر يحكم عملية نيترة ثاني نترو التولوين وهو توزيع ثاني نترو التولوين بين الحالتين (الطورين) وهما : الحالة العضوية التي تتألف من ثلاثي نترو التولوين (وثاني نترو التولوين) والحالة (الطور) الحمضية . إن ذوبانية 2،4 ثاني نترو تولوين في حمض الكبريت المركز تقل وتنخفض بشكل ملحوظ عندما تذاب كمية 20–30 % من ثلاثي نترو التولوين في ثاني نترو التولوين . كما أن إضافة أخرى من ثلاثي نترو التولوين يقلل من الذوبانية إلى أقل حد ممكن . يمكن تبين ذلك من خلال الجدول 70 والشكل 68 .

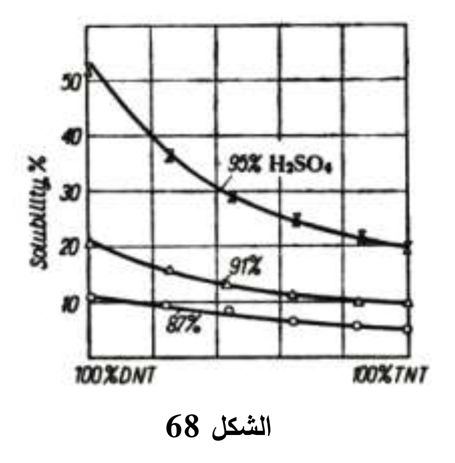
إن كامل الذوبانية المنخفضة لمركبات النترو في الحموض يؤدي بعامل التوزيع لثاني نترو تولوين أن يكون منخفضاً جداً (0.3 – 0.4) . كما أن معامل التوزيع لثاني نترو التولوين عندما يراد معالجة مزيج بنسبة 50 – 50 من 2،4 ثاني نترو التولوين و a ثلاثي نترو التولوين بنسبة 90 % من حمض الكبريت عند درجات حرارة مختلفة معطاة في الجدول 71 والشكل 69 ، ويظهر الشكل 70 تأثير تركيز حمض الكبريت عند الدرجة 90°م .



الشكل 66



الشكل 67



الشكل 68

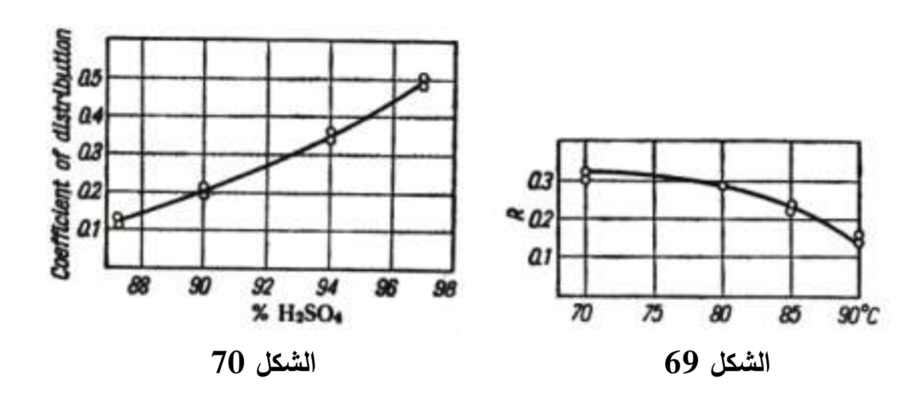
وهناك عامل آخر وميزة أخرى هامة حول نيترة ثاني نترو التولوين وهي مكافئ توزيع حمض النيتريك بين الطبقات المعدنية والعضوية . والبيانات حول حمض الكبريت بنسبة 94 % من H_2SO_4 عند الدرجة 90°م معطاة في الجدول (72) .

TABLE 70
SOLUBILITY OF 2,4-DINITROTOLUENE AND α-TRINITROTOLUENE MIXTURES IN SULPHURIC ACID

Content of 2,4-dinitrotoluene in mixtures with α-trinitrotoluene %	Solubility of the mixtures (in %) in sulphuric acid of different concentration		
	87%	91%	95%
100	10.7	21.5	54.0
76	9.0	16.0	36.0
55	8.7	14.7	30.4
35	7.7	12.0	25.7
16.6	6.9	11.5	22.5
0	6.1	10.6	19.7

TABLE 71
COEFFICIENT OF DISTRIBUTION OF DINITROTOLUENE BETWEEN THE MINERAL AND ORGANIC LAYERS

Temperature, °C	70	80	85	90
Dissolved % of the mixture	16.8	17.9	19.3	19.0
composed of: DNT	13.8	12.9	12.1	8.9
TNT	3.0	5.0	7.2	10.1
Coefficient of distribution $R = \frac{\text{\% DNT in mineral layer}}{\text{\% DNT in organic layer}}$	0.32	0.29	0.26	0.18



الشكل 70

الشكل 69

وفي كل من التراكيب المتجانسة وغير المتجانسة تزداد نسبة التفاعل وبعد ذلك تنخفض مع ازدياد نسبة تركيز حمض النيتريك (الشكل 71) .

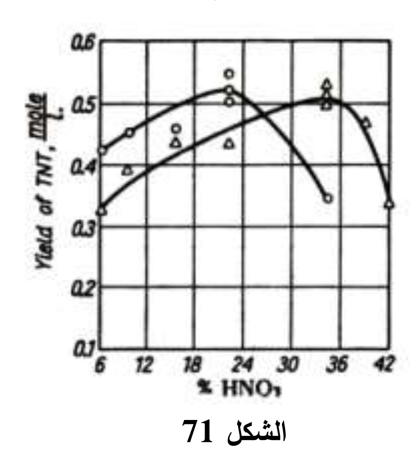
وفي البنى والتراكيب غير المتجانسة يتطابق ويتوافق الحد الأعظمي مع التراكيز العالية لـ HNO_3 . ويمكن شرح الاختلاف والتباين في ضوء معامل ومكافئ التوزيع . وبالتالي فإن تركيز HNO_3 في الحالة المعدنية للتركيب اللامتماثل يصل إلى قيمة متوافقة ومتطابقة مع نسبة الحد الأعظمي للنيترة وذلك عندما يكون كامل التركيز أعلى منه في البنية والتركيب غير المتجانس . وهذا الأمر ينشأ وينتج عن القاعدة التي تم ملاحظتها سابقاً حول أن نيترة المركبات العضوية تحدث بشكل أساسي في حالة الحمض المعدنية وعندما تستخدم كمية زائدة من حمض النيتريك يكون هناك اختلاف قليل بين معدلات النيترة في البنى والتراكيب المتجانسة وغير المتجانسة .

TABLE 72

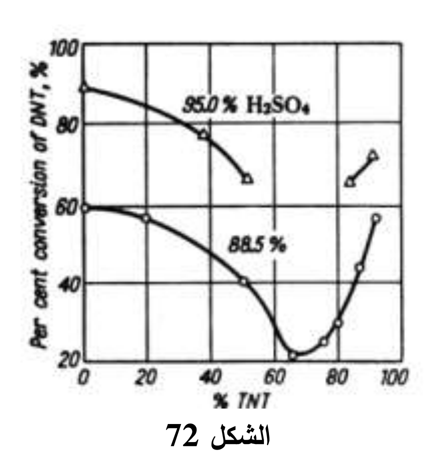
INFLUENCE OF CONCENTRATION OF HNO_3 IN THE NITRATING MIXTURE ON THE RATE OF NITRATION OF DNT AND THE COEFFICIENT OF DISTRIBUTION OF HNO_3 BETWEEN THE MINERAL AND ORGANIC LAYERS

Concentration (in %) of HNO_3 in nitrating mixture	6.1	9.3	17.7	22.7	35.6	38.8	41.5
Yield of TNT (in mole/l.)							
in homogeneous system	0.420	0.455	0.510	0.535	0.375	—	—
in heterogeneous system	0.326	0.394	0.450	0.435	0.550	0.492	0.357
Coefficient of distribution of HNO_3 $\frac{\% HNO_3 \text{ in mineral layer}}{\% HNO_3 \text{ in organic layer}}$	1.24	1.20	1.62	0.84	0.99	0.91	1.05

وهذا بسبب الزيادة الكبيرة في حمض النيتريك الموجود في الحالة الحمضية المعدنية . كذلك تفحص Orlova التأثير على نسبة ومعدل النيترة بوجود ثلاثي نترو التولوين في ثاني نترو التولوين . ويعطي الجدول (73) الأشكال المرافقة المستحصل عليها في حمض الكبريت ذو التراكيز المختلفة عند الدرجة 100°م وخلطات النيترة تحوي على 10% HNO_3 .



الشكل 71



الشكل 72

ويظهر الشكل 72 تأثير ثلاثي نترو التولوين على معدل ونسبة نيترة ثاني نترو التولوين في البنى والتراكيب اللامتجانسة عند الدرجة 90°م. ومن المفيد الإشارة إلى أن إضافة 66 – 70 % من ثلاثي نترو التولوين إلى ثاني نترو التولوين يخفض إلى النصف نسبة ومعدل النيترة .

كما أن زيادة أخرى في محتوى ثلاثي نترو التولوين يعزز من نيترة ثاني نترو التولوين . وعندما يصل محتوى مركب ثلاثي النترو إلى 91 % فإن مردود النيترة يكون على الأغلب نفس المردود من ثاني نترو التولوين النقي .

TABLE 73

YIELD OF TRINITROTOLUENE WHEN MIXTURES OF DINITROTOLUENE AND TRINITROTOLUENE ARE NITRATED

Content of TNT in the original mixture of DNT and TNT %	% of dinitrotoluene nitrated within 30 min at concentration of sulphuric acid (in % H_2SO_4)					
	87	91	95	98	101	104
0	7.8	21.0	22.0	—	—	—
24	7.1	19.5	22.0	—	—	—
45	2.0	18.2	22.0	—	—	—
64	0	17.5	27.5	—	—	—
84	0	26.0	48.3	74.0	75.0	78.4
92	—	—	47.0	81.1	82.7	83.9

وبالاعتماد على تجارب وخبرات التي وردت في مؤلفات العلماء الآخرين ، توصل Orlova إلى نتيجة مفادها أن آلية نيترة التولوين إلى TNT ضمن شروط وظروف لا متماثلة يمكن شرحه وإيضاحه بالطريقة التالية :

إن نيترة التولوين إلى أحادي نترو التولوين والأخير إلى ثاني نترو التولوين في شروط وظروف لا متجانسة وغير متماثلة يجب أن يعتبر تفاعلاً "سطحياً" .

وقد اسُتنتج هذا من حقيقة أن معدل ونسبة النيترة يعتمد على كثافة التحريك. كما أن تفاعل نيترة ثاني نترو التولوين إلى ثلاثي نترو التولوين في تركيب غير متجانس لا يكون مقتصراً على السطح الذي يقسم كلا الحالتين (الطورين) .

وقد تم البرهنة على هذا من خلال حقيقة أن معدل النيترة يعتمد على نسبة ومعدل التحريك ولكن بشكل قليل . والمواد المتفاعلة ونعني بها ثاني نترو التولوين وحمض النيتريك تتوزع بين الحالتين وذلك حسب مكافئات التوزع وحسب النسبة بين أحجام كلا الحالتين .

يحدث التفاعل في كلا الطورين إلا أن النسبة والمعدل في الحالة الحمضية المعدنية يكون أعلى بكثير مما هو عليه في الحالة الزيتية العضوية .

وفي الأخير تكون النسبة أعلى بكثير بشكل نسبي فقط عندما يكون العامل ϕ عالياً. وهذا بسبب الحالة الزيتية العضوية التي تحتوي فقط على HNO_3 بدون أي H_2SO_4 .

لذلك فإن معدل نيترة ثاني نترو التولوين يعتمد على ذوبانية ثاني نترو التولوين في الطبقة الحمضية وللحالة العضوية تأثير سلبي إلى حد ما على النيترة وهي مذيب جيد لـ HNO_3 وتختزل (تخفض) بشكل ملحوظ تركيز HNO_3 في الحالة الحمضية . إن التفاعل الثانوي للأكسدة يحدث في كل من الطبقات العضوية والمعدنية ، ومن المفضل أن تحدث الأكسدة وبشكل قوي في الطبقة العضوية وذلك لوجود HNO_3 الخالي من H_2SO_4 . كما أن التأثير السلبي للطبقة العضوية يتألف كذلك من تخفيض لتركيز ثاني نترو التولوين في ثلاثي نترو التولوين المصهور . ويحدث هذا عندما تتألف الحالة العضوية وبشكل أساسي من ثلاثي نترو التولوين المصهور . كما أن مكافئ التوزيع لثاني نترو التولوين بين الحالتين ينقل ثاني نترو التولوين باتجاه الطبقة العضوية . وهذا التأثير السلبي الخاص لطبقة ثلاثي نترو التولوين يقل باتجاه نهاية تفاعل النيترة وذلك عندما يُترك القليل من ثاني نترو التولوين بغير نيترة . ومن ميزات هذا التفاعل ضرورة الالتزام برفع درجة الحرارة . لذلك فإن أكثر الشروط المفضلة لعملية النيترة المتجانسة تتواجد في بداية التفاعل وذلك عندما تكون الطبقة العضوية مؤلفة فقط من ثاني نترو التولوين . لذلك فإنه عند هذه المرحلة من التفاعل من الممكن استخدام خلطات نيترة أقل تركيزاً وكذلك درجة حرارة نيترة منخفضة .

و . الخواص الانفجارية لـ TNT :

إن تفكك TNT خلال الانفجار يعتمد على عدد من العوامل ويمكن تمثيلها بواسطة الموازنة التالية : [Kast] .

$$16C_7H_5(NO_2)_3 = 2OCO_2 + 47CO + CH_4 + H_2O + 2C_2H_2$$
$$+ 2HCN + 14.5H_2 + 3NH_4HCO + 29C$$

إن حرارة انفجار TNT تبلغ 950 كالوري / كغ ، وحجم الغازات يبلغ 690 لتر / كغ . ودرجة الحرارة $t = 2820\ C^{\circ}$

وقد أعطى Schmidt عدد من التفاعلات الخاصة بتفكك TNT والمحسوبة على أساس كمية 1000 غ (4.4 مولات) من ثلاثي نترو التولوين . ونورد هنا اثنين منهما من أجل توضيح الكثافة المفرطة للتحميل :

Δ = 1.0 و 1.59 غ / سم^3 .

(1) . من أجل Δ = 1.0غ / سم^3 .

$$4.4C_7H_5(NO_2)_3 = 2.84CO_2 + 17.0CO + 2.49H_2 + 0.1CH_4 + 2.85NH_3 + 0.47HCN + 0.2C_2N_2 + 4.75N_2 + 10C$$

وتبلغ حرارة الانفجار 910 كالوري / كغ وحجم الغازات Vo = 773 لتر/ كغ ودرجة الحرارة = 3080 °C .

(2) . من أجل Δ = 1.59 غ / سم^3 .

$$4.4C_7H_5(NO_2)_3 = 5.47CO_2 + 9.39CO + 6.09H_2O + 1.63H_2 + 0.03C_nH_n + 0.42CH_4 + 4.5NH_3 + 0.3C_2N_2 + 5.39N_2 + 14.6C$$

تبلغ حرارة الانفجار = 1085 كالوري / كغ وحجم الغازات :

Vo = 685 لتر / كغ ودرجة الحرارة = 3630 °C .

وبالنسبة لـ R.Robertson و Garner فإن حرارة الإنفجار لمادة TNT تبلغ 925 كالوري / كغ وحجم الغازات هو 711 لتر / كغ .

كما أن حساسية TNT اتجاه الارتطام ضئيلة جداً ولكن وبسبب الحاجة لطريقة اختبارية مقياسية ومعيارية ، فإن البيانات التي قدمها العديد من العلماء

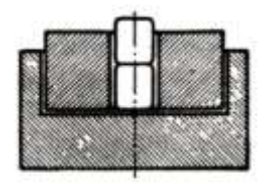
تتراوح ضمن مجالات واسعة . ويأخذ القيمة 100 من أجل معرفة حساسية حمض البكريك ، فإن القيم تتراوح من 115 إلى 275 بالنسبة لـ TNT . وبزيادة درجة الحرارة فإن حساسية TNT للارتطام تزداد مثل بقية المواد الانفجارية الأخرى ويمكن معرفة هذا من الجدول 74 المعطى من قبل Rinkenbach .

TABLE 74
EFFECT OF TEMPERATURE ON THE SENSITIVENESS OF TNT TO IMPACT

Temperature °C	State of TNT	Height from which 2 kg weight must fall to cause explosion, cm
−40	solid	43
20	solid	36
80	liquid	18
90	liquid	7.5
105–110	liquid	5

إلا أن Robertson أكد أن حساسية حمض البكريك عند الدرجة 80°م تبلغ فقط حوالي 25 % أي بنسبة أكبر من تلك المسجلة عند الدرجة 15°م . وقد يمتد هذا إلى مركبات ثلاثي نترو أخرى لذا فمن المتوقع أن الزيادة في حساسية TNT مع الزيادة في درجة الحرارة تكون أقل أهمية من تلك المعطاة من قبل Rinkenbach .

وقد حدد مؤخراً كل من T.Urbanski و Sikorska الحساسية للارتطام بواسطة جهاز المكبس Piston الشكل (73) ، وذلك لأنه يعطي نتائج متناسقة ومنسجمة عند درجات حرارة مرتفعة .



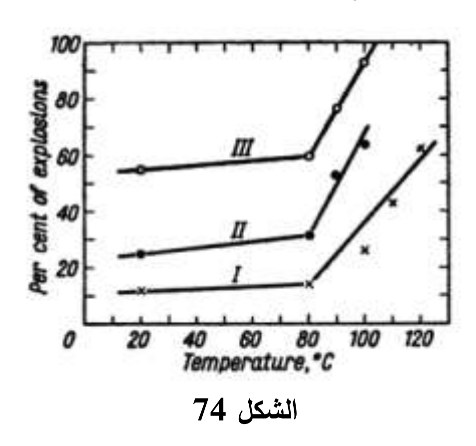
الشكل 73

تم تحديد نسبة الانفجاريات بواسطة ضرب العينات بوزن هابط يبلغ 10 كغ من ارتفاعات تبلغ 25 و 30 و 50 سم . وقد كانت الارتدادات 4.5 و 5 و 11

سم ، وقدرات الارتطام المحسوبة للسطح هي 2.7 و 3.1 و 5.0 كغ / سم^2 . وهذه التجارب تم إعادتها وتكرارها بمقدار 100 مرة لكل ارتفاع . إن النتائج مجدولة في الجدول 75 ومبينة على شكل رسم بياني (الشكل 74) ، وهناك زيادة مميزة في انحناء الخط الذي يمثل الحساسية فوق درجة الانصهار لـ TNT . ومن الواضح أن حساسية TNT المصهور بين الدرجة 81°م و100°م تكون دون حساسية tertyl في درجة حرارة الغرفة .

إن حساسية TNT عند الدرجة 90°م هي من نفس ترتيب حساسية حمض البكريك في درجة حرارة الغرفة وعلى أية حال فإن معالجة TNT السائلة يتطلب مقاييس ومعايير أكثر أمناً من تلك الخاصة بـ TNT الصلبة على الرغم من حقيقة أن الانفجار في TNT المصهور يستمر فقط ولكن بصعوبة كبيرة يمكن له أن يخفض ويقلل من الخطر ، ويصبح TNT أكثر حساسية عندما تضاف مادة صلبة مثل نترات الأمونيوم إليه . كما أن إضافة الكبريت كذلك تزيد من الحساسية اتجاه الارتطام (T.Urbanski وPillich) .

إن حساسية TNT اتجاه الاحتكاك تكون كذلك ضئيلة جداً ولكنها تصبح أعلى عندما تكون مادة TNT بالحالة المصهورة ، ويعطي TNT رقماً اختبارياً لـ260 – 310 سم^3 وذلك حسب معطيات العديد من العلماء ويبلغ 94 – 98 % من القيمة المعطاة لحمض البكريك .



الشكل 74

TABLE 75

Substance	Temperature °C	Per cent of explosions at the height of		
		25 cm curve *I*	30 cm curve *II*	50 cm curve *III*
TNT	18	—	24	54
	20	11	—	—
	80	13	—	—
	81	—	31	59
	90	—	48	75
	100	25	63	89
	110	43	—	—
	120	62	—	—
Picric acid	18	—	50	75
Tetryl	18	48	81	94

وفي هاون يعطي قيمة تبلغ 90 % من تلك الخاصة بحمض البكريك وتبلغ قيمة اختبارها الرملي 95 % من القيمة الخاصة بحمض البكريك .

إن معدل الانفجار لـ TNT وذلك كما ذكره العديد من العلماء معطىً في الجدول 76. إن القيم التي تتراوح من 6900 إلى 7000 م / ثانية تقبل عادة كمعدل أعظمي لانفجار TNT .

TABLE 76

RATE OF DETONATION OF TNT (m/sec)

Density of loading g/cm³	according to Kast*[57]	according to Friedrich** [116]	according to Roth*** [117]	according to Cybulski**** [118]
0.25	—	2385	—	—
0.56	—	3100	—	—
0.83	—	4100	—	—
1.10	—	—	—	5250
1.21	—	4720	4720	—
1.34	5940	—	—	—
1.40	—	—	5900	—
1.45	6400	—	—	—
1.50	6590	—	—	—
1.52	—	—	7400	—
1.60	6680	—	—	—
1.62	—	6990	—	6930

* For charges 21 mm in diameter, initiated by a 2 g detonator, in the open.
** In a metal pipe 10–15 mm in diameter.
*** Charges in bakelite pipes of 4.5–8.2 mm internal diameter.
**** In a steel pipe 31.7 mm in diameter.

إن ميزات هامة خاصة بـ TNT مثل : حساسيتها المنخفضة للاحتكاك والارتطام ، سهولة المعالجة والسلامة والأمان في التخزين (وذلك بسبب المفاعلية المنخفضة للمركب) ، السلامة والأمان النسبية في التصنيع والقدرة الانفجارية العالية نسبياً قد علت من TNT المادة الأكثر استخداماً من بين المواد الانفجارية بشكل عالي وذلك منذ بداية القرن العشرين حتى الوقت الحالي .

وكمادة انفجارية فإن TNT يستخدم كمادة مضغوطة (بشحنات تدميرية) وبشكل مصبوب في قذائف وهي كذلك بشحنات تدميرية .

وبالنسبة للقذائف ذات العيار الكبير فإن حساسية TNT لوحده تكون عالية جداً ولذا فإنها تخفض عادة بواسطة إضافة كمية صغيرة (1 – 2 %) من المواد المزيلة للحساسية (المواد الملتهبة) مثل أوزوكيريت ozokerite (شمع معدني) ، شمع النحل ، أو البارافين . ويعتبر الأخير المادة الأقل فعالية وذلك بسبب بنيتها وتركيبها اللاإستقطابي . وقد أُثبت وبُرهن على أن TNT المزالة الحساسية هو الصالح والوافي بالغرض خلال أحداث المعركة العظيمة التي جرت بين ألمانيا

وبريطانيا في موقع Shagerraek في عام 1916 . فقد غرقت السفن الحربية البريطانية Indefatigable ، Queen Mary و Invincible و Defence بعد أن تعرضت للنيران الألمانية والتي استخدمت TNT المزال الحساسية بينما كانت القذائف البريطانية مشحونة بحمض البكريك تنفجر عند الارتطام وبهذا فشلت في التغلغل بين مدرعات السفن الحربية الألمانية بدون أن تسبب أي خسارة أو ضرر .

ز . سميّة ثلاثي نترو تولوين -α "

هناك اختلافات في الرأي حول سمية ثلاثي نترو التولوين . ففي ألمانيا تعتبر هذه المادة سامة بشكل كامل أو بشكل شبه كامل ، بينما يعتبر في إنكلترا مادة سامة بشكل عالي . والسبب في هذا الاختلاف في الآراء لم يكتشف بعد .

وحسب رأي Koelsch و Curshmann و Van Duin وآخرون فإن ثلاثي نترو التولوين -α النقي مادة غير سامة ، ويعتقدون أن الشوائب الموجودة في TNT مثل ثاني نترو البنزين ورباعي نيترو ميثان هي المسؤولة عن أية تأثيرات سمية قد يحدثها TNT .

وكما أقر في ألمانيا وفرنسا فإن تصنيع واستخدام TNT لم يقترن بصعوبات كبيرة من وجهة نظر علم الصحة الصناعي . إلا أنه هناك بعض البيانات والمعطيات التي تشير إلى أن قد حدثت حالات تسمم بواسطة TNT وقد كانت أحياناً مميتة وقاتلة . وهكذا فقد تم تسجيل حالات تسمم في مقاطعة Darmstadt في الفترة مابين 1915 و 1918 وقد بلغت هذه الحالات 443 حالة تسمم بمركبات النترو (وبشكل أساسي TNT) . ومن بين هذه الحالات كان هناك 13 حالة قاتلة (10 نساء و 3 رجال) .

إن الطلب المتزايد والواسع لمادة TNT أجبرت المصانع في أثناء الحرب العالمية الأولى على الإسراع في التصنيع وأحياناً يكون ذلك على حساب علم الصحة الصناعي ، وفي بعض البلاد مثل (بريطانيا والولايات المتحدة الأمريكية

) وخلال الحرب العالمية الأولى تم تسجيل بعض حالات المرض وأحياناً الموت لدى الناس الذين عملوا في مجال تصنيع TNT أو ملئ القذائف ...إلخ . وفيما يلي نورد بعض هذه الحالات :

السنة	عدد الحالات	المميتة منها
1916	181	52
1917	189	44
1918	34	10

إن الهبوط في عدد حالات التسمم المسجلة في عام 1918 كان نتيجة لتقديم مقاييس ومعايير دقيقة وأكثر صرامة ولتطبيق تنظيمات أمان وسلامة ملائمة .

وقد أكد الألمان مثل [Koelsch] أن حالات التسمم العديدة التي حدثت في بريطانيا العظمى كانت بسبب وجود البنزين في التولوين المستخدم من أجل النيترة وهذا أعطى دفعاً لتشكل ثاني نترو البنزين . إلا أن التقارير والنتائج التي توصل إليها الأطباء الإنكليز لم تتوافق مع المعطيات الألمانية وقد أظهرت كيماوياً أن ثلاثي نترو التولوين α النقي يعتبر مادة سامة مثل المادة الخام . وأخيراً في بريطانيا تم قبول وجهة النظر والتي تقول أن عدداً صغيراً من حالات التسمم التي حدثت في ألمانيا يجب أن تعزى لحقيقة أن TNT كان يصنع في ألمانيا لسنوات عدة قبل نشوب الحرب العالمية الأولى وبهذا تم استقرار وإنشاء عمليات الإنتاج بما في ذلك قوانين وتنظيمات الأمن والسلامة ن بينما كان تصنيع TNT في بريطانيا أمراً جديداً وقد استغرق الأمر حتى عام 1917 عندما تم التوصل إلى مستوى لائق من علم الصحة الصناعي في المصانع وبها تشكلت وتأسست تنظيمات وقوانين ملائمة ومناسبة .

وفي أحد من مصانع الأمينة (المعالجة بالأمونيوم) في الولايات المتحدة الأمريكية تم تسجيل 17,000 حالة تسمم بما في ذلك 475 حالة قاتلة وذلك في الشهور السبعة الأولى من الحرب لعالمية الأولى .

وقد افترض أن هذه الحالات كانت بسبب TNT وذلك لأن هذه الفترة كانت فترة الإنتاج السريع من إنتاج الأمونيوم ، وخلال العشرين شهر التالية هبط عدد حالات التسمم إلى 7000 بما في ذلك 105 حالة مميتة . وقد دلت التحريات والفحوص التي أجراها Legge حدوث التأثيرات السمية التالية بسبب TNT :

1 – تهيج القناة الهضمية (ولا يختلف تأثيره عن تأثير مشابه تسببه عوامل أخرى .)

2 – Methaemofobinaemia (والأعراض التي يحدثها نقص الأكسجين) تشوش في عمل القلب ومشاكل في الكبد والكلية واضطرابات في كامل الجهاز الوعائي .

3 – تأثير ضار خاص على نسيج الكبد ، مسببة يرقان حاد والذي قد يؤدي في 25–30% من الحالات إلى الموت .

4 – حدوث فقر دم والذي يستدل عليه بانخفاض عدد الكريات الحمر والبيض، والذي يسببه اضطراب في نخاع العظام . وغالباً معظم هذه الحالات تنتهي بالموت .

وكما يعتقد Moore فإن التسمم يحدث عندما يُمتص TNT عبر الجلد . وفي عام 1918 نشرت لجنة طبية خاصة في بريطانيا العظمي تقريراً حول سمية TNT . وتعتقد هذه اللجنة أن الاضطراب في القناة الهضمية ليست أعراض حاسمة لأنها قد تكون نتيجة لعوامل أخرى قد تؤدي إلى التوصل إلى نتائج خاطئة. إلا أنه تظهر لطخ وبقع صفراء اللون على الجلد وغالباً ماتظهر عن العمل بـ TNT وكما أن وجود ثلاثي نترو التولوين في البول (حسب اختبار وبسيتر Webster) يجب ألا يعتبر دليلاً على وجود حالة تسمم ، والأعراض الحقيقة تتجلى فيما يلي :

1 – شحوب الوجه ، لون رمادي للشفاه ، والذي يختفي عند الإثارة والتهيج وأحيانا قد تتلون الشفاه واللسان بلون بنفسجي .

2 – ألم في المعدة .

3 – حدوث إمساك وانتفاخ في البطن ، وإن لم يظهر يرقان أو صفرة فإن المعالجة تكون سهلة وبسيطة والمعالجة يجب أن تتألف :

أ – عزل المريض عن التماس مع TNT مع السماح لدخول الهواء النقي إلى المكان .

ب – البقاء في السرير لمدة يوم واحد أو يومين .

ج – الالتزام بحمية خاصة تتألف من الحليب ، الفواكه والخضراوات ومشروبات معينة مثل القهوة والشاي .

وعندما يظهر اليرقان أو الصفرة عندها تكون المعالجة عند الطبيب ضرورية ولازمة , ويجب إعطاء المريض الحليب بدءاً بنسب صغيرة تزداد إلى لتر واحد يومياً .

ويكون الأحداث أكثر عرضة للتسمم بـ TNT من البالغين أو الراشدين ، ويظهر بعض الناس في الأسابيع الأربعة الأولى مقاومة ملحوظة للتسمم أما الآخرين فإنهم يرضون في غضون الأسبوع الخامس والأسبوع الخامس عش من العمل .

ونورد هنا بعض الإجراءات الاحتياطية الرئيسية والتي يجب أخذها بعين الاعتبار :

1 – عمر العمال العاملين في مصانع TNT يجب ألا يكون دون 18 سنة .

2 – يجب أن يعرض كل العاملين للفحص الطبي قبل البدء بالعمل وبشكل لاحق يجري الفحص كل أسبوع .

3 – يجب حماية العاملين من آثار الغبار ن ومن التماس الممكن لمادة TNT مع الجلد . ويجب أن تهوّى أماكن العمل بشكل دقيق ودوري .

4 – يجب ارتداء ملابس خاصة بالعمل بحيث تغطي وبشكل كامل الجسم حتى المعصم والرقبة وذلك لمنع تغلغل الغبار ، ويجب تغطية الشعر بقبعة أو أي نوع آخر من غطاء الرأس الواقية . وهذا اللباس الواقي يجب غسله كل أسبوع.

5 – النظافة الشخصية أمر ضروري حيث يتوجب على العاملين الغسل قبل الوجبات وقبل الذهاب إلى منازلهم .

6 – قبل البدء بالعمل يتوجب على العمال شرب الحليب ومما ينصح به كذلك أكل الخضار الطازجة .

7 – ويجب نقل العاملين في مصانع TNT إلى وحدات عمل أخرى لإبعادهم وبشكل دوري عن الاتصال بـ TNT .

وقد اقترح Norwood اتخدام صابون سائل خاص من أجل إبعاد TNT عن الجلد ، ويجب ألا يحتوي الصابون السائل على أكثر من 5 – 10 % من K_2SO_3 و 5 – 10 % من عامل الترطيب .

وما من شك في أن مادة TNT سامة للإنسان وقد اجتمعت الخبرة والتجربة في الحرب العالمية الثانية لتعطي بيانات ومعطيات إحصائية تؤكد وجهة النظر هذه . وقد أعطى Branslavljeic البيانات التالية :

من بين 66 إمرأة عاملة في مصنع يوغسلافي في الوحدة التي تختص بملئ الذخيرة الحربية بـ TNT كان هناك 42 شخص مصاباً بأعراض تسمم مثل : الصفرة والشحوب . وقد سجلت حالات تضرر في الكبد عند 19 امرأة وأخريات تعرض لفقر الدم وهناك 5حالات تعرض لكلا الأمرين معاً .

وقد سجل Crawford 24حالة فقر الدم في بريطانيا العظمى وكلها كانت نتيجة للتعرض لـ TNT خلال فترة الحرب العالمية الثانية ، وفي الولايات المتحدة الأمريكية ، تم تسجيل بيانات إحصائية عن الإصابات خلال الحرب العالمية الثانية والتي بلغت الآلاف نتيجة التسمم بمادة TNT ومن بين تلك الحالات هناك

379حالة خطيرة و22 حالة مميتة ، ونفس العلماء أكدوا أنه عند تركيز يبلغ 3ملغ/م^3 من غبار TNT في الهواء ، تظهر أعراض تسمم حادة ومميزة .

وبالنسبة لهؤلاء العلماء فإن التركيز الأعظمي المسموح به لـ TNT في الهواء هو 1.5 ملغ / م^3 . والملاحظة الهامة التي أبداها Larionova هي أن TNT الموجود في المياه المهدورة وبتركيز 25 – 80 ملغ / لتر يخفض من استهلاك البكتريا للأكسجين بنسبة 5 – 30 % ومن الممكن أن يكون سبب ذلك هو أن TNT يمنع نشاطها وفعاليتها . بالإضافة إلى ذلك وجد أن TNT يكون ساماً لبعض الحشائش والطحالب البحرية وكذلك للأسماك .

وبالنسبة لـ Kratz فإن 1 ملغ من TNT في ليتر واحد من الماء يقتل السمك ، بينما أقر Seifert أن الجرعة المميتة للسمك كانت 2 ملغ من TNT في ليتر واحد من الماء ، بينما يكون التركيز 0.15 ملغ من TNT / لتر مميتاً للبلانكتون والذي يشكل مصدر التغذية بالنسبة للسمك ولهذا السبب تعتبر مشكلة إزالة التلوث من المياه المهدورة الناتجة عن تصنيع TNT ذات أهمية خاصة .

ح . التفاعل الحيوي (الميتابوليزم) للـ T N T في الجسم الإنساني :

جرت دراسات عديدة حول التفاعل الحيوي لثلاثي نترو التولوين في الجسم البشري وعند الحيوانات خلال الحرب العالمية الأولى والثانية . وقد نشرت في حينها وأكد Voegtlin وHooper وJohnson أن ثلاثي نترو التولوين يختزل إلى ثاني نترو التولوين ذو بنية غير معروفة وإلى رباعي نترو أوزكسي تولوين والذي أعطى بنيته وتركيبه فيما بعد العالم Dale :

$H_3C-C_6H_2(NO_2)_2-N(\rightarrow O)=N-C_6H_2(NO_2)_2-CH_3$ (I)

ويمكن أن نجد هذا المركب في البول .

وهناك العديد من الدراسات الشاملة التي جرت حول التفاعل الحيوي لـ α ثلاثي نترو التولوين في الجسم البشري والحيوانات وقد نشرها كل من Channon و Mills و R.T.Williams .

وقد كان العلماء قادرين على إثبات أن رباعي نترو أوزكسي التولوين لم يكن موجوداً في البول الحديث ولكنه وجد كمنتج للتفاعل في أنبوب الاختبار بين منتجات متنوعة للتفاعل الحيوي .

هذا وتم عزل الأمينات التالية ومركبات هيدروكسيل أمين عن البول الحيوانات التي تعرضت لـ TNT :

CH_3, O_2N, NO_2, NHOH — (II)

CH_3, O_2N, NO_2, NH_2 — (III)

CH_3, O_2N, NO_2, NO_2 — (IV)

ويتشكل مركب الأزوكسي بشكل مشابه خلال عملية أكسدة المنتج (II) .

بالإضافة إلى ذلك ، تتشكل منتجات الأكسدة ومنتجات الأكسدة والإختزال .

CH_2OH, O_2N, NO_2, NO_2 — (V)

CH_2OH, O_2N, NO_2, NH_2 — (VI)

إن المركب (II) سام بشكل عالي ، ويؤدي إلى تشكل ميثاموجلوبين methaemoglobin كما أن وجود ثلاثي نترو التولوين في الجسم البشري يؤدي كذلك إلى تعزيز تشكل حمض glucuronic الذي يتفاعل مع كحولات V و VI ليشكل الاستيرات المرافقة . إن تشكل الأمينات III و IV قد لاحظه كل من Lamberg و Callaghan .

خامساً : المشابهات غير المتماثلة لثلاثي نترو التولوين

إن مشتقات ثلاثي نترو غير المتماثلة للتولوين هي كالتالي :

B 2،3،4 — بدرجة انصهار 112ْم

(3،4،6)2،4،5 — بدرجة انصهار 14ْم

3،4،5 — بدرجة انصهار 137.5ْم

∈

η(ζ)

(6 ، 5 ، 2) 6 ، 3 ، 2

بدرجة انصهار 111ْم

تتشكل كل الأيسومرات بواسطة نيترة m- نترو التولوين . وقد عزل Hepp الأيسومرات B و γ عن المنتج الناتج عن النيترة الحادة لـ m نترو التولوين ومن ثم بنياتهم وتراكيبهم .

وفي عدد من الدراسات والبحوث التفضيلية وجد Marqueyrol و Kochler و Jovinet وزملائهم أن الأيسومر- η يتشكل خلال عملية نيترة نترو التولوين -m والمحاولات التي جرت لإيجاد الأيسومرات δ و ε في منتجات نيترة -m نترو التولوين كانت أصلاً غي ناجحة . وقد تم الحصول على هذه المركبات بواسطة الطريقة غير المباشرة . ومؤخراً نجح de Beule في الحصول على كل الأيسومرات بواسطة نيترة m نترو تولوين . إن تركيب TNT الخام حسب رأي de Beule هو : 95.1% من الأيسومر -α ، 1.36 من الأيسومر -β ، 2.69 % من الأيسومر γ ، 0.002 % من δ ، 0.29 % من η و 0.009 % من الأيسومر ε وكذلك 2،3،2،5 و 3،5 ثاني نترو التولوين غير المتبدل بكمية تبلغ 0.33 ، 0.115 و 0.06 % وقد درست عملية نيترة نترو تولوين m من قبل Brady وأتباعه و Drew .

آ . الخواص الفيزيائية للمشابهات غير المتماثلة لثلاثي نترو التولوين :

إن الميزات الفيزيائية للأيسومرات غير المتماثلة لثلاثي نترو التولوين تكون مشابهة لميزات -α ثلاثي نترو التولوين ، وهي مواد بلورية ذات لون شاحب أصفر , ذوابة في المذيبات العضوية وغير ذوابة في الماء وغير مسترطبة .

ب . الخواص الثرمو الكيماوية للمشابهات غير المتماثلة لثلاثي نترو التولوين :

حرارة التبلور : وجد Garner و Abernethy القيم التالية الخاصة بحرارة التصلب للأيسومرات B و Y :

B- ثلاثي نترو التولوين 5.0 كالوري / مول .

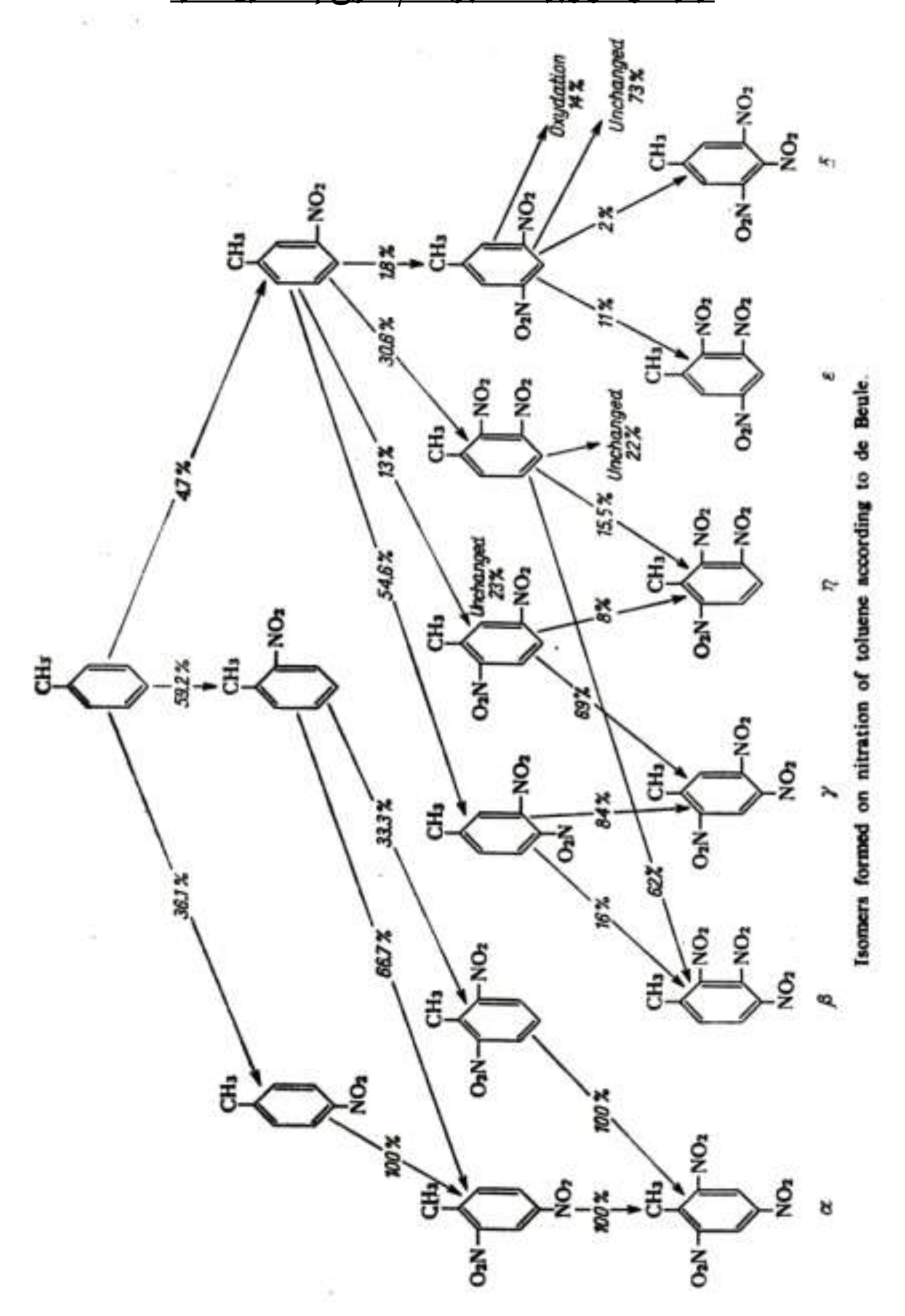
Y- ثلاثي نترو التولوين 5.4 كالوري / مول .

TABLE 77

HEATS OF COMBUSTION AND FORMATION OF UNSYMMETRICAL ISOMERS OF TRINITROTOLUENE

Isomer	Heat of combustion (at constant volume) with a correction for nitric acid kcal/mole	Heat of formation (for amorphous carbon), kcal/mole
β-trinitrotoluene	834.7	+16.9
γ-trinitrotoluene	827.4	+24.2
δ-trinitrotoluene	829.9	+21.7
ε-trinitrotoluene	825.6	+26.0
η(ζ)-trinitrotoluene	827.1	+24.5

حرارة الاحتراق وحرارة التشكل : أعطى نفس العلماء القيم التالية الخاصة بمشتقات ثلاثي النترو غير المتماثلة للتولوين الجدول (77) .



Isomers formed on nitration of toluene according to de Beule.

حرارة النيترة : إن درجات حرارة التحول المباشر لثاني نترو تولوين إلى ثلاثي نترو التولوين مجدولة في الجدول 78 (بعد Garner وAbernethy) .

مطلوب تصوير الجدول 78 .

TABLE 78

HEATS OF NITRATION OF DINITRO- TO TRINITRO-TOLUENE

Starting compound	Product	Heat, kcal/mole
3,4-Dinitrotoluene	2,3,4-trinitrotoluene	12.4
	2,4,5- (3,4,6-) ,,	19.7
2,3- ,,	2,3,4- ,,	12.1
	2,3,6- ,,	19.7
2,5- ,,	2,4,5- (3,4,6-) ,,	15.0
3,6- ,,	2,3,6- ,,	15.3

The figures accompanying the arrows indicate heats of reaction, in kcal/mole.

ج . الخواص الكيماوية للمشابهات غير المتماثلة لثلاثي نترو التولوين :

إن الميزات الكيماوية للأيسومرات غير المتماثلة لثلاثي نترو التولوين مشابهة إلى حد ما لميزات α- ثلاثي نترو التولوين فمثلاً : لا تتأثر هذه الأيسومرات

بالحموض إلا أنها تختلف عن α ثلاثي نترو التولوين المتوضع في موقع meta بالنسبة لمجموعة CH_3 وهي متحركة ومتنقلة كما هو الحال عليه في موقع أورثو بارا بالنسبة لمجموعات النترو الأخرى . ومثل مجموعات النترو المتنقلة هذه غالباً ما تستبدل بسهولة . ونورد هنا التفاعلات المميزة وذلك كما ظهرت بواسطة أهم الأيسومرات وهو الأيسومر -Y

التفاعلات مع القلويات :

تتفاعل الأيسومرات غير المتشابهة لثلاثي نترو التولوين بسهولة مع المحاليل المائية للصوديوم أوهيدروكسيد البوتاسيوم مشكلة أملاح ثاني نترو سريسول dinitrocresd (will) .

CH_3, NO_2, O_2N, NO_2 —NaOH→ CH_3, NO_2, NaO, NO_2 (25)

ويمكن أن يحدث التفاعل في درجة حرارة الغرفة ، والتفاعل مع كربونات الصوديوم في درجة حرارة موافقة لدرجة غليان الكحول يحدث كذلك وبنفس الطريقة .

وقد وجد Brady أن محلول مركز من خلات الصوديوم يؤثر على ثلاثي نترو التولوين غير المتماثل بطريقة مشابهة لمفعول القلويات الضعيفة معطية بذلك dinitro cresol المطابقة أو المماثلة . وضمن شروط كهذه ، يستحصل على منتجات غير متبلورة وغير محددة المعالم أكثر مما يُحصل عليه في أثناء التفاعل مع القلويات القوية حيث تتشكل بكميات كبيرة . وتحت تأثير المحلول الكحولي

CH_3, NO_2 — CH_3ONa — CH_3, NO_2

لميثوكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم أو إيثوكسيد فإنه واحدة من مجموعات النترو قد تستبدل بمجموعة ميثوكسي أو إيثوكسي :

(26) صفحة 330

يعطي هيدروكسيد الصوديوم التفاعلات اللونية التالية مع الأيسومرات غير المتماثلة لثلاثي نترو تولوين (الجدول 79) .

TABLE 79

COLOUR REACTIONS OF THE UNSYMMETRICAL ISOMERS OF TRINITROTOLUENE WITH SODIUM HYDROXIDE

Isomer	Sodium hydroxide	
	in acetone solution	in alcohol–acetone solution
β	violet, bright	green, bright
γ	violet-greyish	blue with a violet tinge
η	light pink	red

وتعطي الأمونيا تفاعلات لونية مماثلة . وكذلك تعطي الأيسومرات غير المتماثلة لثلاثي نترو التولوين تفاعلات مميزة مع كربونيت الصوديوم ومع أوكسيد الرصاص . والأول يؤثر على درجة حرارة الاشتعال للأيسومرات والبيانات المماثلة مجدولة أدناه في الجدول (80) بعد Brunswig .

TABLE 80

SPECIFIC REACTIONS OF THE UNSYMMETRICAL ISOMERS OF TRINITROTOLUENE WITH Na_2CO_3 AND PbO

Isomer	Reaction with boiling alcohol solutions		Ignition temperature, °C	
	Na_2CO_3	PbO	Pure isomer (0.2 g)	Compound (0.75 g) with some quantity of Na_2CO_3 (0.05 g)
α	forms brown salts (addition products)	no change	290	231
β	readily forms sodium dinitrocresolate	forms lead dinitro-cresolate	302	211
γ	"	"	291	194
δ	"	"	313	252
ε	some sodium dinitro-cresolate is obtained, being formed very slowly	reacts only with great difficulty	332	249
η	sodium dinitro-cresolate is formed	lead dinitrocresolate is formed	335	269

كما أن التفاعلات مع الأمونيا أو الأمينات يؤدي إلى تشكل ثاني نترو التوليدين أو مشتقاته المستبدلة -N .

CH_3, NO_2, O_2N, NO_2 $\xrightarrow[\text{أو } RR'NH]{NH_3}$ CH_3, NO_2, H_2N, NO_2 (27)

أو

CH_3, NO_2, $RR'N$, NO_2

والتفاعل مع الأمونيا في محلول كحولي قد يستمر على البارد والساخن Hepp ، Giua وقد يستفاد منه من أجل تحديد وتعيين الأمينات (Brown و Campbell) كذلك تم الاستفادة منه من أجل تحديد وتعيين بنية الأيسومرات غير المتماثلة لثلاثي نترو التولوين وقد تتفاعل الأيسومرات مع هيدرازين وفينيل هيدرازين بطريقة مماثلة .

قام Hewetson و Klein و Brady بدراسة مفعول الأمينات العطرية على ثلاثي نترو التولوين غير المتماثل . وقد حصلوا على مشتقات ثاني فينيل أمين مثل :

CH3, NO2, NO2, NO2 —($C_6H_5NH_2$)→ CH3, NO2, NH–C6H5, NO2 (28)

التفاعل مع سلفيت الصوديوم :

إن هذا التفاعل ذو أهمية عملية عظيمة ، وذلك لأنه الأبسط والأكثر استخداماً من أجل إزالة وإبعاد الأيسومرات غير المتماثلة من مادة TNT الخام ويشتمل هذا التفاعل على التحولات التالية والتي تحدث في درجة حرارة الغرفة

CH_3, NO_2, O_2N, NO_2 —(Na_2SO_3)→ CH_3, NO_2, NaO_3S, NO_2 + $NANO_2$ (a 29)

(b 29)

$$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \xrightarrow{Na_2SO_3} \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{SO}_3\text{Na} + NaNO_2$$

(c 29)

$$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \xrightarrow{Na_2SO_3} \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3\text{SO}_3\text{Na} + NaNO_2$$

إن المحلول من ثاني نترو تولوين سلفونات الصوديوم المشكل يكون بلون أحمر فاتح ومميز .

يتم التفاعل باستخدام إما 2 – 3 % من المحلول عند درجة الحرارة 70– 80°م أو بنسبة 6 – 8 % من المحلول في درجة حرارة الغرفة عند الدرجة 30°م .

وقد حاول Brady و Hewetson و Klein توضيح وشرح آلية تفاعل سلفنة ثلاثي نترو تولوين غير المتماثل وافترضوا أنه سوف يتشكل منتج إضافة لسلفيت الصوديوم ومركب النترو في المرحلة الأولى . وهذا التفاعل هو تفاعل نووي ويمكن تمثيل آليته حسب رأي مؤلف هذا الكتاب حسب التالي :

$$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \xrightarrow{SO_2Na} [\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}]^- \rightarrow \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_2\text{SO}_3\text{Na} + NO_2^-$$

(30)

وقد ذكر التفاعل لأول مرة من قبل Laubenheimer عند تفحص كلورو 3–4 ثاني نترو البنزين . إلا أنه ولوقت طويل لم يكن هناك إمكانية لوضعه قيد العمل والممارسة . وقد قدمت هذه الطريقة في الولايات المتحدة الأمريكية فقط في أثناء الحرب العالمية الأولى ، وقد حدث ذلك بشكل عرضي وعن طريق المصادفة . وفي أثناء البحث عن طريق لإبعاد الأيسومرات غير المتماثلة عن TNT الخام ، تم دراسة اختزال وإرجاع ثلاثي نترو التولوين . ومما يرجى من مجموعة النترو في موقع ميتا ، لكونها الأكثر نشاطاً وفعالية كيماوياً أن تُختزل بسهولة كبيرة وأن يكون منتج الاختزال والإرجاع ذواباً نسبياً في الماء .

وقد استخدم بولي سلفيد الصوديوم من أجل الاختزال والإرجاع . إلا أنه قد وجد تلوث منتج التفاعل بالكبريت المشكل عند التفاعل . ومن بين عوامل الاختزال الأخرى المستخدمة ، نذكر سلفيت الصوديوم الذي يبدو وكأنه الأكثر فعالية في عملية إزالة وإبعاد الأيسومرات غير المتماثلة ، وتأثيرها لا ينحصر فقط على اختزال وإرجاع مجموعة النترو بل على استبداله بمجموعة سلفو sulpho . وكما وجد Muraour فإن تفاعل سلفيت الصوديوم لم يكن مقتصراً على مشتقات ثلاثي النترو غير المتماثلة للتولوين . ويتفاعل كذلك α ثلاثي نترو التولوين مع Na_2SO_3 ليشكل حمض سلفونيك ثاني نترو التولوين والاختلاف يكون في حقيقة أن التفاعل يستمر ببطء أكبر مما هو عليه الحال مع الأيسومرات غير المتماثلة .

إن نسبة 3 % من محلول Na_2SO_3 ، الفعال لمدة ساعة واحدة ، يذيب في درجة حرارة الغرفة حوالي 1 % من α ثلاثي نترو تولوين .

وبالنسبة للمقاييس البريطانية السائدة خلال الحرب العالمية الأولى ، فإن درجة الحرارة العظمى للسلفنة تبلغ 40 – 45°م . وعند درجات حرارة عالية ومرتفعة يتفاعل α ثلاثي نترو التولوين بشدة كبيرة وهذا يؤدي إلى خسارة معينة للمنتج . ومن جهة أخرى ، فإن مفعول السلفيت على الأيسومرات غير المتماثلة في درجات

حرارة منخفضة ودينا يكون بطيئاً جداً . وبما أن محاليل سلفيت الصوديوم تكون قلوية والتي تؤثر على TNT بشكل مرغوب فيه فإن عدداً من العلماء قد طوروا طرق أخرى تتألف من خفض لدرجة PH محلول سلفيت الصوديوم وذلك بإضافة محلول منظّم . وهكذا فقد اقترح G.P.Davis ضرورة استخدام محلول Na_2SO_3 مع محاليل منظمة مثل أحادي وثاني فوسفات الصوديوم أو حمض البوريك والتي تخفض درجة PH إلى 7.0–8.3 .

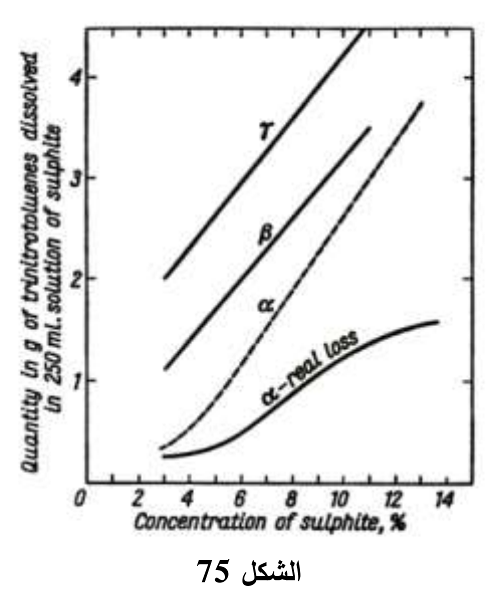
وفي الحقل العملي الصناعي تبلغ الخسارات من TNT الخام في عملية السلفنة من 6 – 8 % . ومن بين هذه الخسارات هناك 2.5 – 3.5 % تعزى إلى خسارة α ثلاثي نترو التولوين و3.5 – 4.5 % تعزى إلى الأيسومرات غير المتماثلة وإلى شوائب أخرى مثل رباعي نترو ميثان وثلاثي نترو البنزين والذي يكون ذواباً في سلفيت الصوديوم مشكلاً منتجات إضافة .

لاحظ Muraour الحقيقة الهامة التي تقول ثلاثي نترو -m الزايلين يتفاعل مع سلفايت الصوديوم فقط وبصعوبة كبيرة بينما لا يتفاعل ثلاثي نترو ميستيلين معه على الإطلاق . كذلك يتفاعل رباعي نترو ميثان والذي يعتبر شائبة عادية ومألوفة في TNT مع سلفيت الصوديوم ليعطي ملحاً ذواباً في الماء لحمض السلفونيك . بعد السلفنة ترتفع درجة الضبط والمعايرة بنسبة 2.2°م (مثلاً : بدءاً من 78.0°م إلى 80.2°م) .كذلك قام Barbiére بفحص عملية السلفنة بشكل كمي لـ δ–ß وγ ثلاثي نترو تولوين وذلك باستخدام 6 % من محلول Na_2SO_3 عند درجات حرارة مختلفة ومتباينة (30 – 60°م) وفي سلسلة أخرى من الفحوص والاختبارات تفحص تأثير تركيز محلول سلفيت الصوديوم على ذوبانية ثلاثي نترو التولوين الأيسومري عند الدرجة 30°م .وقام بفحص :

a – مجمل ذوبانية α ثلاثي نترو تولوين (S_1) والتي تشتمل على تشكل مركب الإضافة الذواب وأملاح الصوديوم لحموض نترو سلفونيك .

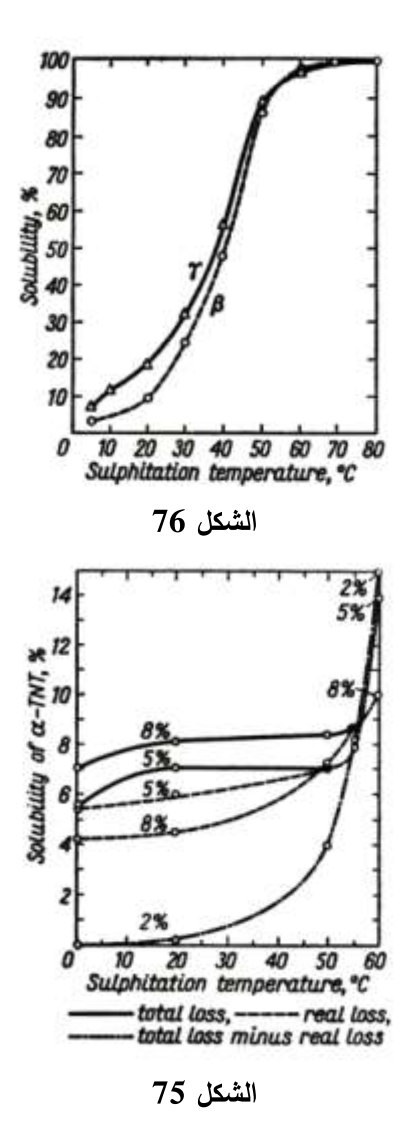
B – الذوبانية غير القابلة للعكس أو الحقيقة أو الدائمة (S_2) والتي يسببها تشكل أملاح الصوديوم لحموض نترو سلفونيك . وقد تم تحدد هذا بواسطة حل وتخفيف المحلول من أجل حلمهة مركب الإضافة . كما أن ترسب α- ثلاثي نترو تولوين المسترد يعطي ذوبانية مؤقتة (S_3) . وبالتعريف فإن $S_2 = S_1 - S_3$.

إن بعضاً من نتائج Barbiere معطاة في الشكل (75) والذي تظهر فيه كل من الذوبانية الإجمالية والحقيقية لـ α ثلاثي نترو تولوين .



الشكل 75

قام D.Smolenski و Pluciñski بدراسة شاملة لعملية السلفنة لـ δ–ß و γ ثلاثي نترو تولوين . والنتائج التي توصلا إليها ملخصة بشكل بياني في الشكل 76 الذي يوضح تأثير درجة حرارة السلفنة على الذوبانية الدائمة والمؤقتة لـ α ثلاثي نترو تولوين في محاليل من سلفيت الصوديوم وبتراكيز مختلفة ومتباينة . إن اتجاه المنحنيات يكون مشابهاً للاتجاه الذي اكتشفه Barbière . إن تأثير زمن السلفنة على ذوبانية ß و γ ثلاثي نترو تولوين في درجات حرارة منخفضة وذلك حسب رأي D.Smolénski و Pluciñski معطى في الشكل 77 .



الشكل 76

الشكل 75

تأثير الضوء :

تتأثر الأيسومرات غير المتماثلة لثلاثي نترو التولوين بالضوء بطريقة مماثلة وبشكل واضح وذلك كما في مثال الأيسومر -α حيث يتحول إلى اللون البني عند التعرض للشمس . إلا أن الطبيعة الكيماوية للعملية لم تفحص أو تختبر حتى الآن .

هـ . تحضير وتركيب ثلاثي نترو التولوين غير المتماثل :

تعطي التفاعلات التالية بياناً وإشارة لبنية ونموذج طرق تحضير الأيسومرات :

(β)

CH_3, NH_2, NO_2, NO_2 —[O]→ β (CH_3, NO_2, NO_2, NO_2) —NH_3→ (CH_3, NO_2, NH_2, NO_2) → (CH_3, NO_2, NO_2)

CH_3, NO_2, NO_2, NH_2 —1. HNO_2 2. HNO_3→ β

CH_3, NO_2, NO_2 —HNO_3→ β

CH_3, NO_2, NO_2 —HNO_3→ β

Will [37]
Brady and R. N. Williams [153]
Scott and Robinson [154]

(γ)

CH_3, NO_2, O_2N —HNO_3→ γ (CH_3, O_2N, NO_2, NO_2) —NH_3→ (CH_3, O_2N, NH_2, NO_2) → (CH_3, NO_2, NO_2)

CH_3, NO_2, NO_2 —HNO_3→ γ

Will [37]

(δ) O_2N / NO_2 / NH_2 / CH_3 —1. HNO_2 2. HNO_3 ($CuSO_4$)→ O_2N / NO_2 / NO_2 / CH_3 δ Körner and Contardi [155]

(ε) O_2N / NH_2 / NO_2 / CH_3 —1. HNO_2 2. HNO_3 or [O]→ O_2N / NO_2 / NO_2 / CH_3 ε Körner and Contardi [156] Brady and R. N. Williams [153]

(η) O_2N / NO_2 / NH_2 / CH_3 —1. HNO_2 2. HNO_3 or [O]→ O_2N / NO_2 / NO_2 / CH_3 η Körner and Contardi [158] Brady and Taylor [136]

—CrO_3→ O_2N / NO_2 / NO_2 / COOH —$-CO_2$→ NO_2 / NO_2 / NO_2

المنتجات الثانوية الأخرى في عملية نيترة التولوين

بعيداً عن الأيسومرات غير المتماثلة لثلاثي نترو التولوين ، فإنه تتشكل منتجات ثانوية أخرى في أثناء عملية النيترة وذلك بسبب عمليات الأكسدة أو التفكك .

حيث تؤدي الأكسدة إلى تشكل شوائب ثاني وثلاثي نيترو كريزول nitrocresol الموجودة في TNT . وتتشكل مركبات النيترو كريزول بشكل أساسي خلال عملية نيترة التولوين إلى أحادي نترو التولوين (Noelting و Forel) . وإن لم تُزال وتُبعد من أحادي نترو التولوين بواسطة الغسل بالقلويات

، فإنها تخضع إما لنيترة أخرى إلى ثلاثي نيترو كريزول أو لأكسدة متحولة إلى حمض الأوكساليك .

وقد يبعد ويزال ثلاثي نيترو كريزول عن TNT بواسطة الغسل بالقلوي المعتدل (مثل : $NaHCO_3$ أو محلول سلفيت الصوديوم) . وأثناء عملية النيترة الثلاثية تتأكسد مجموعة الميثيل متحولة إلى مجموعة كربوكسيل . تتصرف حموض ثلاثي نترو البنزويك بطرق مختلفة في أثناء الغسل الساخن لـ TNT الخام .

وهكذا فإن 2،4،6 حمض ثلاثي نترو البنزويك تُزال كربكسلته بسهولة ويتشكل sym- ثلاثي نترو البنزين . بالنسبة لـ Schmidt فإن 2،4،5 حموض ثلاثي نترو البنزويك تعطي دفعاً لإزالة النيترة المميأة لتعطي 2،4 ثاني نترو -o- حمض هيدروكسي بنزويك (I) .

(31)

COOH, NO_2, O_2N, NO_2 + H_2O → COOH, NO_2, NO_2 + HNO_2

(II)

ومن الشائع أن 2،4 ثاني نترو –4 حمض هيدروكسي بنزويك (II) يمكن أن يتشكل بطريقة مماثلة :

(32)

COOH, NO_2, NO_2, NO_2 → COOH, NO_2, OH, NO_2

(II)

يمكن كذلك لهيدروكسي 2،4،6 حمض ثلاثي نترو البنزويك (III) أن يتواجد بين النواتج الثانوية الأخرى في أثناء تشكل ثلاثي نترو التولوين .

إن حموض هيدروكسي نترو (I) و(II) و(III) بالنسبة لـ Schmidt تغسل من TNT الخام وهي موجودة في مياه الغسل وتتبقى حموض ثلاثي نترو البنزويك في TNT كشوائب . وتزال الكربكسلة بسهولة عن حموض ثلاثي نترو بنزويك المشكلة . وينبعث CO_2 ويتبقى ثلاثي نترو البنزين في TNT كشوائب خاصة به. وكعملية تالية لعمليات الأكسدة القوية التي تحدث خلال عملية النيترة الثلاثية (وبشكل طبيعي على حساب حمض النيتريك) تتشكل كميات كبيرة نسبياً من حمض النتروزو الذي يعطي في وسط حمض الكبريت حمض سلفوريك نتروزيل :

$$SO_2\begin{cases}OH\\ONO\end{cases} \quad \text{أو} \quad [HSO_4]^- [NO]^+$$

وبالنسبة لـ Kobe وLakemeyer فإن حمض نتروزيل سلفوريك يمثل حوالي 17 % wt من كامل كمية الحمض المهدور الناتجة عن النيترة الثلاثية . ووجوده سوف يؤثر وبوضوح على عملية نيترة التولوين إلى منتج أحادي النترو وذلك لأنه تؤدي إلى تشكل 14 – 17 % wt من الحمض المستخدم من أجل النيترة الأحادية .

وبالنسبة لـ Gorst فإن معدل تفاعلات الأكسدة يهبط مع زيادة (n) وهي قيمة Φ وبكلمات أخرى مع الزيادة في تركيز H_2SO_4 في مزيج النيترة أو في الحمض المهدور . وهناك رسم بياني في (الشكل 102) متعلق بنيترة ثاني نترو الزايلين وهو معطى لاحقاً . أكد Sapozhnikove (حسب رأي Gorst) أن الخسارات في حمض النيتريك خلال عملية نيترة DNT إلى TNT تصل إلى 70 – 75 % وذلك بسبب عمليات الأكسدة . والنسبة المتبقية (25 – 30 %) تكون بسبب تبخر حمض النيتريك .

إن التفكك الكامل الناشئ عن النيترة الشديدة (مع خسارة Ca 5 % من التولوين) قد يؤدي إلى تشكل المنتجات التالية : NH_3 ، CO ، CO_2 ،....إلخ

ومنتجات الاختزال لفحص النيتريك مثل : النتروجين وأكاسيد النتروجين يمكن أن تتشكل كنتيجة لعمليات الأكسدة . وقد وجد Niederer أن N_2 و NO لم تتشكل في عملية نيترة النترو إلى ثاني نترو تولوين بينما تكون موجودة في منتجات نيترة ثاني نترو تولوين إلى ثلاثي نترو التولوين . وبالإضافة إلى النتروجين وأكسيد النتروجين ، يتشكل الكربون وأحادي وثاني الأكسيد ، وذلك في المرحلة الأخيرة من النيترة. تزداد كميتهم ونسبة CO إلى CO_2 مع زيادة درجة الحرارة . وبالنسبة لـ Eastman فإن نسبة CO قد تكون أحياناً مرتفعة بحيث تسبب انفجار الغاز في جهاز النيترة . إن تحطم الجزيء والخسارة في مجموعة الميثيل قد يؤدي إلى تشكل رباعي نترو ميثان خلال عملية النيترة . وهذه المادة تتواجد بشكل دائم في TNT كشائبة ووجودها يمكن تمييزه بواسطة رائحتها الواخزة المميزة الخاصة بأكاسيد النتروجين .

وقد أُقترح أن رباعي نترو ميثان يزيد من حساسية TNT للارتطام ، والاحتكاك وكذلك درجات الحرارة المرتفعة ولهذا السبب فإن مما ينصح به هو إزالة وإبعاد هذه الشائبة وذلك لأنها تتحول إلى نتروفورم $CH(NO_2)_3$ ومادة حمضية معطية بذلك أملاحاً حساسة للحوافز الحرارية والميكانيكية .

والطريقة الأبسط الواجب إتباعها من أجل إبعاد رباعي نترو ميثان تتألف من معالجته بسلفيت الصوديوم والذي يتفاعل حسب الطريقة التالية :

$$C(NO_2)_4 + Na_2SO_3 \longrightarrow C(NO_2)_3SO_3Na + NaNO_2 \quad (33)$$

إن ملح الصوديوم لحمض ثلاثي نترو ميثان سلفونيك يكون ذواباً بسهولة في الماء ، ويكون غير مستقراً وحسب رأي Maraour فإنه يخضع لحلمهة :

$$C(NO_2)_4 + Na_2SO_3 \longrightarrow C(NO_2)_3SO_3Na + NaNO_2 \quad (34)$$

وبالنسبة لـ Kostevitch يمكن لرباعي نترو ميثان أن يكون مسؤولاً عن تشكل مواد قارية :

سابعاً . رباعي نترو تولوين

درجة الانصهار 136.5 ْم

لا يمكن الحصول على المركب بواسطة النيترة المباشرة لثلاثي نترو التولوين ، ويُستحصل عليه بداية من قبل هولمان من إيثر الميثيل لميتا كريزول m-cresol .

(35)

إن منتج البداية تتم نترجته بحمض النيتريك اللامائي (بوزن نوعي 1.52) إلى مركبات ثلاثي نترو . ويمكن لمجموعة ميثوكسي للمركب الأخير ، عند الغلي مع الأمونيا في كحول الميثيل أن تستبدل بمجموعة أمينو . وتتم أكسدة ثلاثي

نترو m- التولويدين المستحصل بهذه الطريقة في محلول حمض الكبريت بفوق سلفيت البوتاسيوم . والمردود من التفاعل يبلغ حوالي 85 % نظرياً .

ورباعي نترو التولوين المحضر هكذا يمكن بلورته بعدئذ من حمض النيتريك بوزن نوعي يبلغ 1.40 , يكون رباعي نترو تولوين أكثر استقراراً من رباعي نترو البنزين . وقد يكون مقاوماً بشكل أكبر للتأثير المميأ للماء .

وفي درجة حرارة الغرفة لا يمكن التنبؤ بوجود ثلاثي نترو كريزول بشكل مبكر وقبل 24 ساعة وفي درجة حرارة 80°م حيث يتحول 57 % من المنتج ضمن هذه الفترة .

وقد أورد هولمان الخواص التفجيرية التالية لرباعي نيترو تولوين :

تجربة كتلة الرصاص : 327 سم ^{3} .

الحساسية للصدم (سقوط 2 كغ) : 50 سم .

الفصل التاسع

تصنيع ثلاثي نيترو تولوين T.N.T

أولاً . التولوين :

إن التولوين هو المادة الخام الأساسية من أجل تحضير TNT . وتنتج من الزيت الخفيف ومن الغازات المستحصل عليها بواسطة التقطير الجاف للفحم . في بعض البلدان المنتجة للزيت (مثل الاتحاد السوفياتي سابقاً) يستحصل على التولوين من القطفات العطرية للبترول أو بواسطة المعالجة العطرية لهيدروكربونات البترول الخفيفة وذلك بواسطة عمليات التكسير (في بولاندا قام بالدراسات حول المعالجة العطرية للبترول العالم K.Smdénski ما بين عامي 1922 و 1939) .

وخلال الحرب العالمية الأولى كان الطلب على التولوين من أجل النترجة كبيراً جداً ، بحيث كان كلا المصدرين غير كافيين لتلبية الطلب . وخلال الحرب العالمية الثانية ، تم تطوير طرق جديدة من أجل تصنيع التولوين على مستوى صناعي وذلك بدءاً من البنزين وكحول الميثيل ومن n- هيبتان ويمكن تمثيل تفاعل تشكل التولوين من البنزين وكحول الميثيل بواسطة المنهج التفاعلي التالي :

$$C_6H_6 + CH_3OH \longrightarrow C_6H_5CH_3 + H_2O \qquad (1)$$

يستمر التفاعل عند درجة حرارة تبلغ 340 – 380°م وعند ضغط جوي يبلغ 30 – 35 ضغط جوي بوجود ثاني فوسفات الزنك المحملة على السيليكا كوسيط ، وبما أنه ضمن هذه الظروف يمكن أن تتشكل وبسهولة نظائر عالية للتولوين (مثل الزيلين ..إلخ) فإن كميات كبيرة من البنزين تستخدم من أجل العملية .

والمردود من التولوين المستحصل عليه بهذه الطريقة (المحسوبة على أساس كحول الميثيل) يكون قريباً للمردود النظري . وفي ألمانيا وخلال الحرب العالمية الثانية تم إنتاج 4000 طن من التولوين شهرياً بواسطة هذه الطريقة .

إن طريقة التحضير التولوين من n هيبتان قد طُورت في الولايات المتحدة الأمريكية وتعتمد على التفاعل التالي :

$$CH_3-(CH_2)_5-CH_3 \xrightarrow{-2H} \text{CH}_3\text{-cyclohexane} \xrightarrow{-6H} C_6H_5CH_3 \quad (2)$$

وتتم هذه العملية في درجة حرارة 480 – 530°م عند ضغط جوي يبلغ 15 ضغط جوي بوجود وسيط $MoO_3 + Cr_2O_3$ وعلى حامل Al_2O_3 أو MgO يبلغ المردود المستحصل عليه 72 % من المردود النظري . والتولوين الخام المستحصل عليه بهذه الطريقة يحتوي 3 – 5 % من الأوليفين ، لذا يجب تنقيته بواسطة إعادة تكريره بحمض الكبريت ويتبع بالغسل بالماء ومن ثم التقطير .

إن التولوين المعد من أجل النترجة يجب أن يكون ذو نقاوة عالية وفي الحقيقة يجب أن يكون نقياً كيماوياً ومعدل الغليان للمنتج يجب أن يكون 109 –111°م بنسبة تقطير تبلغ على الأقل 95 % وضمن مجال ومدى يبلغ 1°م . أما الوزن النوعي فيجب أن يكون 0.870 ± 0.002 عند الدرجة 15°م .

هناك فقط كمية غير ذات أهمية من الهيدروكرونات الألفاتية غير المشبعة والتي تكون قابلة للامتزاز في التولوين من أجل النترجة . ويمكن فصلها بواسطة هز العينة بحمض الكبريت المركز . وإن كان التولوين نقياً فإن حمض الكبريت ينفصل بسرعة كبيرة كطبقة سفلية عديمة اللون أو صفراء بشكل ضئيل (صفراء

بلون القش) . وإن كانت هيدروكربونات غير المشبعة موجودة بكميات لا بأس بها فإنه على الأغلب قد يتشكل مستحلب مستقر ويتحول حمض الكبريت إلى لون بني أو حتى لون أسود .

مذل هذا المنتج لا يمكن استخدامه من أجل النترجة .

وفي هذه الأيام تطبق تقنية السبكتروغرافية ما تحت الحمراء في عملية اختبار التولوين من ناحية النقاوة (Gore و Pathery) ومما تجب ملاحظته هو أن نقاوة التولوين لا يمكن تخمينها بواسطة تقنية الأشعة فوق البنفسجية وذلك لإن العصابات القوية التي ينتجها التولوين (حوالي 262 m µ) تخفي تلك العصابات التي ينتجها الأوليفينات . والتولوين المستحصل عليه من البترول يجب أن يحتوي على نسبة لا تزيد عن 4 % من هيدروكربونات البارافينية . ويحدد محتوى الأخير بواسطة السلفنة للتولوين بحمض الكبريت المركز أو بـ 20 % من الأوليوم . وتغسل المركبات العطرية المسلفنة بالماء لترك هيدروكربون البارافين الذي لا يتأثر بالأوليوم . وإذا حوى التولوين على نسبة عالية من الهيدروكربونات البارافينية ، فإنه ما يزال هناك إمكانية لنترجته وبهذا يتم تأمين منتج النترجة الأحادية الذي يعرّض للتقطير (ويفضل لو كان ذلك بالبخار) لإبعاد هيدروكربونات المشبعة وبالنسبة لـ Desseigne ، Gladel و Guillemin و Sousselier فإن التولوين الحاوي على 30 – 40 % من هيدروكربونات المشبعة يمكن معالجته بهذه الطريقة من أجل الحصول على نترو تولوين الكافي من أجل نترجة أخرى . ونورد هنا المواصفات النوعية الروسية (464 ost) الخاصة بدرجة نترجة التولوين والتي تستلزم وجود الميزات التالية (الجدول 81) .

وبالنسبة للمقاييس الألمانية فإن التولوين المعد من أجل النترجة سوف يتقطر ضمن مدى ومعدل لا يزيد عن 0.8°م .

TABLE 81

	Toluene from coal	Toluene from petroleum
Specific gravity at 15°C	0.870±0.002	0.863–0.870
Boiling range	109–111°C	108.5–111°C
	(95% distils within a range of 1°C)	
Colouration with sulphuric acid (comparison with standard potassium dichromate solutions of concentrations x grammes per 1 l. of 50% sulphuric acid)	x 0.5	x 0.5
Bromine number (y grammes of bromine decolourized by 100 ml. of toluene)	y 0.8	y 0.8
Sulphonation test with 5% oleum	—	not less than 96 vol.% should be sulphonated

ثانياً ـ نترجة التولوين إلى TNT

ملاحظات عامة :

تتم نترجة التولوين إلى TNT بواسطة الإنتاج المتعاقب من مجموعات النترو. ومثل هذه الطريقة ينظر إليها من وجهتي نظر اثنتين : أولهما الأمن والسلامة وثانيهما الاقتصاد وذلك لأنها تسمح باستخدام كافي وفعال للحموض ويقدم منتجاً نهائياً ذو نقاوة عالية وذلك بسبب تنقية وتكرير المنتجات الوسيطية المستحصل عليها في المراحل المنفصلة من العملية ، وتتم عملية النترجة على مراحل ثلاث وقليلاً ما تتم على مرحلتين . إن مبدأ استخدام الحمض الاقتصادي يتم ببساطة باستخدام الحمض المنهك من مرحلة نترجة أعلى من أجل مرحلة أدنى وذلك بعد أن يقوّى ليصل إلى التركيز المطلوب .

والرسم البياني الموضح أدناه يبين التفاعلات الحاصلة ويظهر معدل التفكك للمنتجات وتأثيرات الحرارة للتفاعلات . وهناك رسم بياني آخر (Gorst) يعطي نسب المردود لعملية نترجة المركبات المتوسطة .

ثالثاً ـ الطرق ذات المراحل الثلاث لتصنيع TNT

إن نيترة التولوين ذات المراحل الثلاثة إلى TNT تتألف من العمليات التالية :

I	$C_6H_5.CH_3 \longrightarrow C_6H_4.CH_3.NO_2$	(MNT)
II	$C_6H_4.CH_3.NO_2 \longrightarrow C_6H_3.CH_3.(NO_2)_2$	(DNT)
III	$C_6H_3.CH_3.(NO_2)_2 \longrightarrow C_6H_2.CH_3.(NO_2)_3$	(TNT)

آ . الطريقة الفرنسية القديمة :

استخدمت هذه الطريقة كما ذكرها باسكال في فرنسا أثناء الحرب العالمية الأولى وفي فترة مبكرة مابين الحربين . ومبدأ هذه الطريقة يعتمد على أن عمليات منفصلة في عملية النيترة ذات المراحل الثلاث تحدث حسب ما يلي :

نترجة التولوين إلى MNT (أحادي النيترة) :

لتقديم مجموعة نترو واحدة إلى التولوين يستخدم مزيجاً من الحموض التالية (بوزن نوعي 1.672) .

HNO_3	28 % .
H_2SO_4	56 % .
H_2O	16 % .

يدخل التولوين (650 كغ) إلى داخل الجهاز ويُضاف 1580 كغ من مزيج النيترة مع التحريك الشديد ، ويجب الاحتفاظ بدرجة الحرارة في داخل جهاز النيترة عند الدرجة 40°م وذلك باستخدام دثار (غلاف) تبريد ووشيعة موضوعة داخل جهاز النيترة . بعد أن تمزج الكواشف بشكل كامل يجب رفع درجة حرارة الخليط إلى 60°م ويحتفظ بها بعد ذلك لمدة 45 دقيقة إلى ساعة واحدة ، وعندما يكتمل التفاعل تبرّد محتويات جهاز النيترة إلى حد حرارة الغرفة ويتوقف المحراك ، ويسمح للسائل بأن يتوقف حتى يهدأ وبعدها الطبقة الدنيا أي الحمض المنهك تصفّى وتصرف .

إن تركيب الحمض المنهك (بوزن نوعي 1.66) هو :

HNO_3	كمية قليلة جداً .
H_2SO_4	69 % .
H_2O	29 % .
NO_2	2 % .

ومن 650 كغ من التولوين يستحصل على 910 – 950 كغ من MNT وبمعنى آخر يستحصل على 140 – 146كغ لكل 100 كغ من التولوين . وبما أن المردود النظري يبلغ 149 كغ من MNT لكل 100 كغ من التولوين فإن المردود الفعلي يصل إلى 94 – 98 % من المردود النظري . والخسارات تكون بسبب إنحلال منتج النيترة في الحمض المنهك (ما يفوق 4.5 % من كامل كمية نترو التولوين) .

نترجة MNT إلى DNT (نيترة ثنائية) :

يتألف الحمض الناتج عن المرحلة الأولى من النيترة مما يلي :

HNO_3	32 % .
H_2SO_4	61 % .
H_2O	7 % .

والذي يُدْخَل إلى MNT لفترة 2ساعة مع التحريك المنتظم . إن كمية الحمض يجب أن تتوافق وتتماثل مع 4 – 5 % من الزيادة من HNO_3 ، وخلال التحريك يجب الاحتفاظ بدرجة الحرارة عند الدرجة 40°م وذلك خلال الساعة الأولى وعند الدرجة 50°م خلال الساعة التالية . بعد أن يدخل كامل الحمض إلى جهاز النيترة يسخن المزيج إلى الدرجة 90°م ويحتفظ به عند هذه الدرجة لمدة نصف ساعة أخرى .

بعد ذلك تبرد محتويات جهاز النيترة إلى الدرجة 60 – 65°م أي إلى الدرجة التي يبقى عندها DNT الخام سائلاً (بدرجة انصهار 56 – 58°م) .

وللحمض المنهك الناتج من النيترة الثنائية تركيب مؤلف مما يلي :

HNO_3 2.5 % .

H_2SO_4 76.0 % .

H_2O 20.0 % .

NO_2 1.5 % .

ولكون DNT أخف من الحمض المنهك (بوزن نوعي 1.337 عند الدرجة 60°م وعند الدرجة 80°م يبلغ الوزن النوعي 1.318) فإنه يطفو على السطح ، يصرف الحمض المنهك وDNT يُدخل إلى الوعاء بينما لا يزال ساخناً مع حمض الكبريت المركز .

ومن 100كغ من MNT يستحصل على 130 كغ من DNT (والكمية النظرية تساوي 133 كغ) وبالتالي فإن المردود يصل إلى 98 % من المردود النظري ، وعندما تحسب على أساس التولوين ، يستحصل على 188 كغ من DNT من 100 كغ من التولوين (ونظرياً الكمية هي : 198كغ) والتي تتوافق مع النسبة 95 % من المردود النظري .

نيترة DNT إلى TNT (نيترة ثلاثية) :

يستخدم مزيج من الحموض من أجل المرحلة الثالثة من النيترة والخليط تكون من :

HNO_3 49 % .

H_2SO_4 49 % .

NO_2 2 % .

يُدخل المزيج إلى جهاز النيترة حيث يسخن إلى الدرجة 80 – 90°م بعد ذلك يذاب DNT الناتج عن المرحلة السابقة للنيترة في حمض الكبريت المركز بنسبة وزنية تعادل 1:1 والتي تضاف مع التحريك . وقبل الخلط والمزج يسخن المحلول إلى الدرجة 60°م .

والتركيب الناتج عن خليط النيترة يكون حسب ما يلي :

HNO_3	19 % .
H_2SO_4	80 % .
NO_2	1 % .

حيث تستخدم كمية 1500 كغ منه من أجل 100 كغ من DNT وتكون هذه الكمية شحنة واحدة .

يتم تحريك كلا المحلولين لمدة حوالي 2ساعة وخلال هذا الزمن يجب أن ترتفع درجة حرارة السائل إلى 105°م . بعد ذلك تسخن محتويات جهاز النيترة إلى الدرجة 120°م ويحتفظ بهذه الدرجة لمدة ساعة واحدة ونصف الساعة .

في شروط وظروف قاسية النيترة كهذه ، تحدث عدة تفاعلات جانبية للأكسدة وعمليات تحطم وكلها تعطي دفعاً للمنتجات المذكورة أعلاه (حمض ثلاثي نترو البنزويك ، ثلاثي نترو البنزين رباعي نترو ميثان) كذلك يعطي تفاعل التفكك حجماً كبيراً من أحادي أكسيد الكربون والذي قد يشكل مزيج انفجاري مع الهواء . وهناك العديد من الانفجارات الناتجة عن مثل هذه الخلطات والتي ذكرت مسبقاً . وعندما تتم وتكتمل عملية النيترة ، يتوقف التحريك . وينفصل TNT عن الحمض المنهك مشكلة الطبقة العليا (بوزن نوعي لـ TNT يصل إلى 1.467 عند الدرجة 80°م و1.443 عند الدرجة 100°م) والحمض المنهك الناتج عن النيترة الثلاثية له التركيب التالي :

HNO_3	1.5 % .
H_2SO_4	92.5 % .
H_2O	4.0 % .
NO_2	2.5 % .

إن فصل المنتج المصهور بواسطة الصفق عند هذه اللحظة سوف يؤدي إلى حصول خسارات ثقيلة وذلك لأن ذوبانية TNT في الحمض الساخن تكون عالية نسبياً (3.5 % عند الدرجة 50°م) ولهذا السبب فإن فصل TNT قد يتم بواحدة من الطرق التالية :

1- يُدخل مزيج التفاعل إلى داخل جهاز بلورة تبريدي ، ويتصلب TNT على سطح السائل مشكلاً قشرة صلبة حيث يقشط ويغسل بالماء ، ويضاف إلى الحمض المتبقي نسبة 7 % من الماء وهكذا يحصل تغير وتبدل في ذوبانية TNT في الحمض وتؤدي بالعجنة الثانية من TNT أن ترتفع إلى السطح .

2- والطريقة الأخرى لفصل TNT عن الحمض المنهك تتألف من جذب TNT إلى نقطة التبلور بواسطة التحريك وإضافة الماء إلى محتويات جهاز النيترة وذلك حتى يبرد . بعدها ينقل مزيج التفاعل إلى المرشحات لفصل البلورات عن الحمض .

ويستحصل من 100 كغ من DNT على 102 كغ من TNT (نظرياً يكون المردود 124كغ) الذي يعطي 82 % من المردود النظري ، وعندما تحسب بالاستناد على التولوين ، يستحصل على 190كغ من TNT من 100كغ (بدلاً من 246كغ والمحسوبة نظرياً) وهذا يجعل المردود الفعلي يصل إلى 77% من المردود النظري .

ضبط استخدام الحمض :

تعتمد الطريقة الفرنسية على استخدام الحمض المنهك الناتج عن النيترة الثلاثية من أجل النيترة الثنائية وذلك بعد أن تعزيزه وكذلك عند الاستخدام المتزايد للحمض المنهك الناتج عن النيترة الثانية في مرحلة النيترة الأحادية . إن تركيب الخلطات يحسب كما ذكرنا أعلاه .

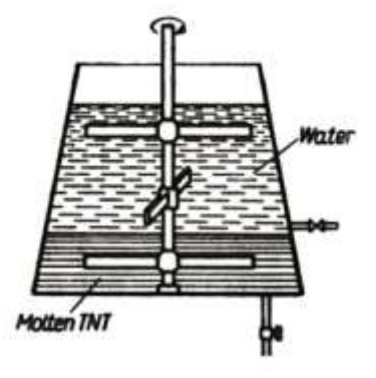
إن الحمض المنهك المستحصل عليه من النيترة الأحادية بواسطة الطريقة المذكورة يجب أن يحوي على كميات ضئيلة من حمض النتريك (0.2-0.4 %

من HNO_3) وغيابه قد يكون دليلاً عن أن كمية حمض النتريك المستخدمة من أجل النيترة كانت غير كافية وبالتالي يتبقى ذلك الجزء من التولوين بدون نيترة في حالات كهذه ، يجب أن تكون نسبة الحمض المستخدم من أجل العجنات التالية أغنى بـ HNO_3 وذلك لأنه في الطريقة الفرنسية القديمة لا يتقطر التولوين غير المتفاعل عن أحادي نترو التولوين .

ومحتوى H_2SO_4 في الحمض المنهك يجب ألا يكون أقل من 70 % حيث أن محتوى أدنى من ذلك غير مرغوب ولا ينصح به ، لأن محتوى أقل من حمض الكبريت قد يهاجم التجهيزات والمعدات الحديدية .

غسل TNT وتحضيره من أجل التنقية النهائية :

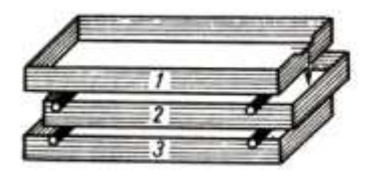
ينقل TNT الخام والمفصول كما ذكرنا أعلاه إلى الفاصل وهو وعاء حديدي مسخن والذي يحتفظ فيه بدرجة الحرارة عند 80°م أو أعلى من ذلك وذلك لمدة 3 ساعات من أجل حفظ المنتج هناك بحالة مصهورة . يجري الحمض المنهك المتبقي اتجاه الأسفل ليسحب ويضاف إلى النسبة الرئيسية من الحمض المنهك . ينقل TNT المصهور إلى صهريج يتم فيه الغسل الأولي (إزالة التحميض) ولهذا السبب ، تستخدم صهاريج خشبية على شكل مخروط مقطوع . وهي بسعة 20 م^3 ومجهزة بمحراك (الشكل 78) .



الشكل 78

يتم تسخين 15م^3 من الماء إلى الدرجة 85°م وتدخل إلى الصهريج حيث يحتفظ بدرجة الحرارة هذه بواسطة تقديم بخار حي .

تدخل كمية 4000 كغ من TNT المصهور (وهي الكمية المستحصل عليها من أربعة أجهزة نيترة) إلى الصهريج وتحرك لمدة نصف ساعة . بعدها يتوقف المحراك ويصفق الماء . تكرر هذه العملية من 3−4 مرات ومن ثم يصفق TNT المصهور الموجود في أسفل الصهريج إلى أحواض مسطحة بأبعاد (2 م × 0.6 × 0.12 م) حيث توضع ستة منها فوق بعضها البعض (الشكل 79) . إن بنية هذه الأحواض المسطحة تسمح لـ TNT أن يتدفق ويجري باتجاه الأسفل إلى الحوض الأدنى بعد أن يكون الأعلى منه قد مُلأ . يتصلب TNT ببطء في الأحواض المسطحة مشكلاً بلورات كبيرة ، ومنفصلاً عن الشوائب المصهورة الدنيا والتي تتراكم في الحوض المسطح الأدنى على شكل زيت . هذا المنتج يصنف من الدرجة الثالثة لـ TNT (TNT السائل) ويستخدم من أجل تحضير متفجرات خاصة بزرع الألغام . يبعد المنتج الرئيسي عن الأحواض المسطحة ويسحق بمطارق خشبية ويطحن بشكل ناعم في مطحنة أسطوانية . وخلال الطحن يرش TNT مع الماء وذلك لمنعه من إطلاق وانبعاث الغبار . وبهذا يكون TNT المسحوق جاهزاً من أجل تنقية أخرى .



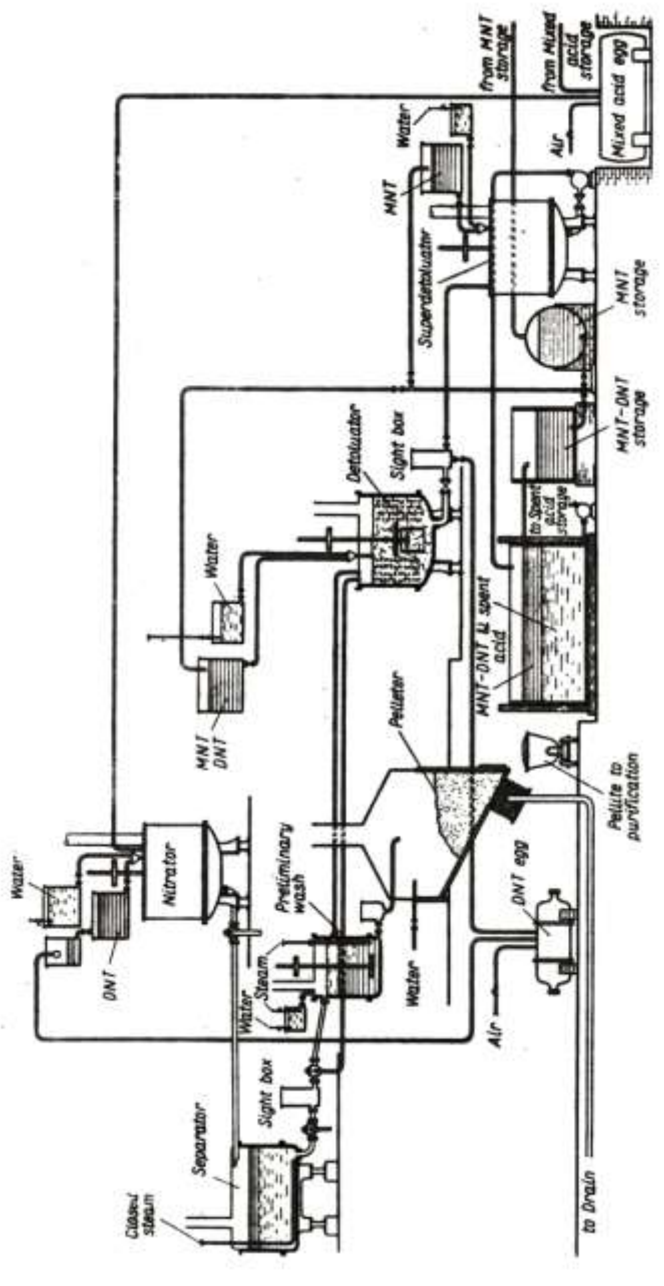
الشكل 79

ب . الطريقة البريطانية القديمة :

إن بعضاً من ميزات الطريقة البريطانية والتي تم تطويرها خلال الفترة 1914 − 1918 تستحق الذكر . إن واحدة من هذه الميزات تدور حول استخدام التولوين المشتق من البترول (بترول Borneo) وكذلك التولوين من الفحم . إن قطفات البترول المتقطرة من 95°م إلى 115°م والحاوية على 55 − 60 % من التولوين قد استخدمت ، بينما البقايا المؤلفة من الهيدروكربونات الأليفاتية سوف لن تتم

نترجتها ضمن شروط وظروف العملية . وبهذا تم الحصول على MNT والحاوي على بعض المكونات البترولية وتم تصفيته بواسطة تقطير القطفة البترولية .

Detoluation : إن الميزة الأخرى لهذه الطريقة هي استخلاص مشتقات تولوين منيترة بشكل عالي ومذابة في الحموض المنهكة حيث تنقل الأخيرة إلى مرحلة إزالة النيترة والتقطير (التركيز) وذلك فقط عندما تستخلص مركبتات


from MNT storage
from Mixed acid storage
Mixed acid egg
Air
Water
MNT
Superdetoluator
MNT storage
MNT-DNT storage
Sight box
Detoluator
Water
to Spent acid storage
MNT-DNT & spent acid
Pelleter
MNT DNT
Pellite to purification
Nitrator
Preliminary wash
DNT egg
Water
DNT
Steam
Water
Air
Sight box
Separator
Closed steam
to Drain

الشكل 78

النترو الموجودة فيها بنيترو تولوين وهي عملية غالباً ما تدعى باسم "detoluation" وتتألف هذه العملية بشكل أساسي من تحريك الحموض المنهكة المسخنة إلى الدرجة 75 – 80°م مع كمية من MNT الخام والتي تصل نسبته إلى ربع واحد من حجم الحمض . ويتم نيترة كمية ضئيلة جداً من نترو تولوين وذلك بسبب وجود HNO_3 غير المتفاعل في الحمض المنهك .

وفيما بعد تتحد عملية Detoluation مع النيترة الثانية لـ MNT لتكوِّن DNT وذلك بإضافة كمية معينة من حمض النتريك الناتج عن عملية الاسترداد إلى الحمض المنهك (إزالة نيترة) . تتألف عملية Detoluation من مرحلتين واللتين تتم في detoluation وفي Super Detoluation (الشكل 80) .

يفرغ ويصرف منتج ثلاثي النيترة إلى فاصل حيث تصل درجة الحرارة إلى 80°م ويحتفظ بهذه الدرجة بواسطة وشيعة تسخين بخارية . وعندما يرق المنتج على شكل طبقتين : تنقل الطبقة السفلى (أي طبقة الحمض المنهك) التي تصل كميتها إلى 5000 كغ إلى detoluator والذي يُدخل إليه مزيج من MNT و DNT من Superdetouator مع استمرار التبريد المؤقت وكذلك التحريك .

وبينما يتم الاحتفاظ بدرجة الحرارة عند 75–80°م بواسطة التبريد ، ولايقدم كمية 240 كغ من 50 % من حمض النتريك إلى detoluator وبعد أن يحرك المزيج لمدة نصف ساعة فإنه يبرد إلى الدرجة 50°م . وتضاف حوالي 160ليتر من ماء الناتج عن الغسل الأولي (المبدئي) لـ TNT .

يستمر التحريك لمدة 15 دقيقة بعد أن يسمح للمحتويات أن تبقى في حالة سكون وراحة لمدة 30دقيقة وذلك من أجل ترقيد الطبقتين المنفصلتين . تصرف العجنة من خلال أنبوب بياني ، ويوجه الحمض المستخدم مرتين إلى داخل Superdetoluator ، بينما توجه مركبات النترو إلى Pressure-egg والتي بدورها تنقلهم إلى صهريج . ومن هنا تنقل مركبات النترو من أجل القيام بنيترة أخرى .

تدخل مركبات أحادي نترو التولوين مع الحمض والتي أبعدت عنها جزئياً مركبات النترو (الحمض المستخدم مرتين) إلى Superdetoluator ويحتفظ بدرجة الحرارة عند الدرجة 50°م . وتضاف كمية 200ليتر من الماء من أجل التقليل من تركيز H_2SO_4 إلى مادون 73 % وعندما يبرد المزيج إلى الدرجة 20−25°م يتوقف التحريك وتفصل مركبات النترو وتنقل إلى detoluator (وذلك كما ذكرنا أعلاه) . وللحمض المنهك التركيب التالي :

H_2SO_4 : 71.2 % .

HNO_3 : كمية ضئيلة .

HNO_2 : 3.0 % .

المادة العضوية (مركبات النترو) : 0.4 % .

H_2O : 25.4 % .

والذي ينقل إلى جهاز إزالة النيترة والتركيز (التكثيف) .

يحتوي الحمض المنهك الناتج عن النيترة الثلاثية على حوالي 3.5 % من مركبات النترو وذلك قبل detoluation . ويتكون منتج detoluation من :

30− 40 % من MNT .

40−50 % من DNT .

20−30 % من TNT .

وقد كان فقط عبارة عن سائل زيتي بوزن نوعي يبلغ 1.29−1.30 .

إن استخلاص الحموض بنترو تولوين لا يجعل فقط من استخدام مركبات النترو المذابة أمراً ممكناً بل كذلك يساعد على الاستخدام المباشر لحمض النتريك المخفف (50% من HNO_3) الناتج عن تقطير الحمض المنهك وبهذا فإن تركيز هذا الحمض لم يكن ضرورياً . وبعيداً عن الاستخلاص ، فإن النيترة الثنائية الجزئية تحدث وكامل العملية تصبح مؤلفة من الخطوات التالية :

تولوين ← نيترة أحادية ← Detoluation وتحضير مزيج من MNT و DNT و TNT ← TNT

نيترة MNT وDNT إلى TNT :

يتحول المزيج من نترو تولوين إلى TNT حسب الطريقة التالية :

يشحن جهاز النيترة بـ 4800 – 5000كغ من الحموض حسب النسب التالية :

H_2SO_4	79.5 % .
HNO_3	17.8 % .
H_2O	2.7 % .

ومن ثم تضاف DNT الخام Super detoulator في درجة حرارة تبلغ 66°م (ويحتفظ بها عند هذه الدرجة بواسطة التسخين) ومن ثم ترفع درجة الحرارة إلى 100°م عند نسبة ومستوى لاتصل إلى أعلى من 50°م لكل 10دقائق . تنتهي النيترة عند هذه الدرجة وتبلغ نقطة الانصهار للعينة من TNT في جهاز النيترة وذلك بعد أن غسلت بالحمض حوالي 72.5°م (وهذه الدرجة تنطبق على نقطة الانصهار البالغة 76°م للمنتج الخام) وبعد أن تكتمل عملية النيترة ، تدخل كمية 550 ليتر من الماء إلى جهاز النيترة من أجل التقليل من ذوبانية TNT في الحمض وبعدها ينقل المزيج إلى فاصل حيث يفصل TNT عن الحمض المنهك. وبعد مرور 30 – 45 دقيقة يصرف الحمض عبر أنبوب بياني (يمكن الرؤية من خلال) إلى detoluator أما TNT المصهور فإنه يصرف إلى صهريج غسل أولي مزود بمحراك ميكانيكي مصنوع من مادة مقاومة للحمض . وتلقم كمية 160 لتر من الماء المغلي إلى صهريج غسل الـ TNT السابق , ويحتفظ بالمزيج مغلياً بواسطة التسخين البخاري المباشر .

يتوقف التحريك لمدة 5 دقائق وبعد بضع دقائق أخرى يُصرف الماء الحمضي (الحاوي على حوالي 14 %) من الحمض وتنقل إلى Ddetoluator وذلك كما ذكرنا أعلاه .

يصب TNT المصهور والمغسول على شكل تيارات في جهاز تحبيب والذي يوجه إليه تيار من المياه وذلك لجعل كلا التيارين يلتقيان . يتصلب TNT في الحال على شكل حبيبات في أسفل جهاز التحبيب ويتم التخلص من الماء بعيداً عبر مرشح بينما يبقى TNT رطباً والذي يفرغ من أجل التنقية النهائية . أما الشوائب التي تحويها فهي :

الماء	حوالي 19.0 % .
H_2SO_4	حوالي 0.3 % .
HNO_3	حوالي 1.0 % .
رباعي نترو ميثان	حوالي 0.15 % .

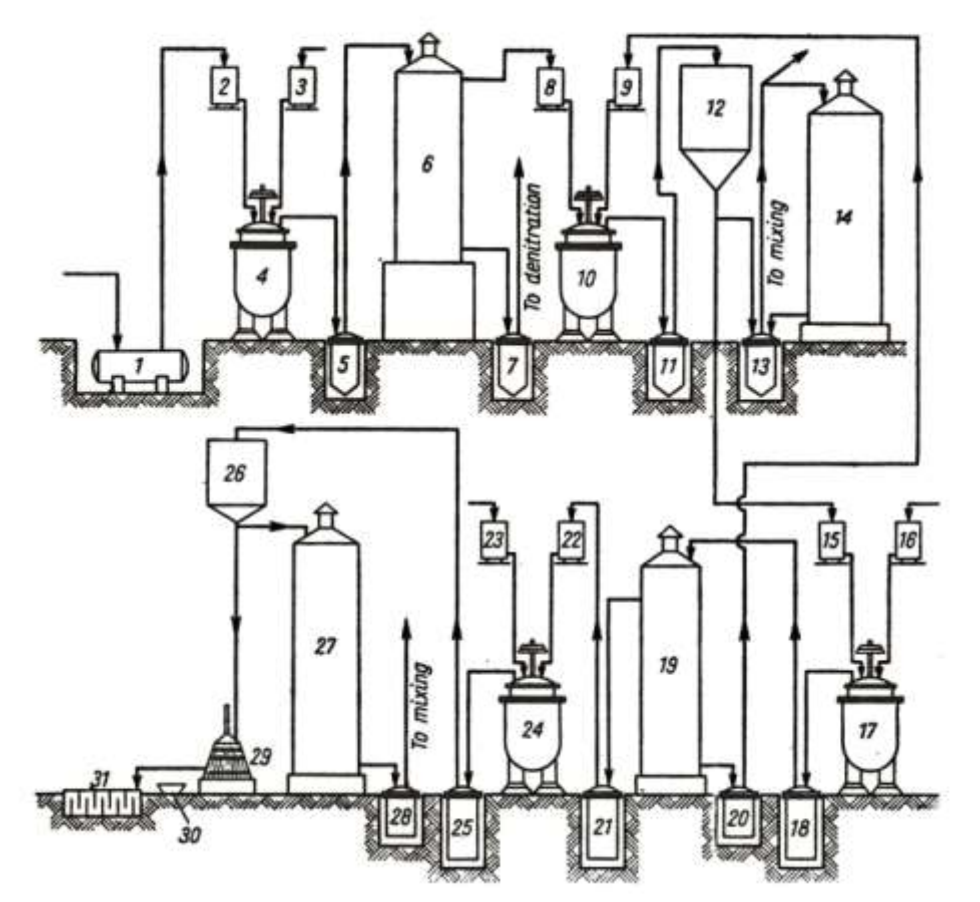
ج . الطريقة الروسية القديمة :

إن الميزة الرئيسية للطريقة القديمة المستخدمة في U.S.SR سابقاً هي وجود أعمدة فصل والتي تتحد مع كل واحد من أجهزة النيترة الثلاثة . كذلك يحتفظ بالحمض المنهك الناتج عن مرحلة النيترة الثالثة لبعض الوقت في العمود الذي يملأ بمركبات النترو حتى الأعلى . إن أبعاد الأعمدة هي بارتفاع Ca 4 م وقطر Ca 20 م وهي مصنوعة من الحديد الصفحي ومبطنة من الداخل بالرصاص . ومعطيات هذه الطريقة معطاة في الشكل (81) .

حيث يجري التولوين من الصهريج (1) عبر صهريج قياس ومعايرة (2) إلى جهاز نيترة أحادية (4) . يجري الحمض عبر صهريج قياس ومعايرة (3) . بعد النيترة تم المنتجات عبر بويضة الضغط Pressure-egg (5) إلى عمود الفصل (60) يجري الحمض المنهك الأحادي عبر (7) إلى جهاز إزالة النيترة وMNT عبر (8) إلى حجرة الفقاعات (10) حيث تلقم عبر (9) مع الحمض المنهك الناتج عن النيترة الثنائية .

وهنا يحرك الحمض مع MNT لاستخلاص DNT المذاب . يمرر المزيج من حجرة الفقاعات عبر (11) إلى الفاصل (12) . وبهذا يتحرر الحمض من

DNT ويدخل إلى عمود الفصل (14) ومن العمود يمر إلى حجرة الخلط والمزج من أجل تحضير حمض أحادي النيترة .



الشكل 81

يجري MNT الغني بـ DNT من (12) عبر (15) إلى جهاز النيترة ثنائية (17) ويلقم مع الحمض عبر (16) بعد النيترة تمرر المحتويات عبر 018) إلى عمود الانفصال (19) . يجري الحمض المفصول عبر (20) و(9) إلى حجرة الفقاعات (10) . يجري DNT المنفصل من العمود عبر البويضة (21) وصهريج القياس (22) إلى جهاز النيترة الثلاثية (24) يجري حمض النيترة في الداخل من صهريج القياس (23) .

تمرر محتويات جهاز النيترة عبر (25) إلى الفاصل (26) ويجري TNT من الفاصل إلى حوض الغسل (29) والحمض المنهك إلى العمود (27) . ويرسل الحمض المنهك عبر البويضة (28) إلى حجرة الخلط والمزج يصب TNT المغسول في الأحواض (30) حيث يتصلب . يدخل ماء الغسل إلى متاهة (31) وبعدها يذهب إلى الفضلات . يستخدم جزئياً الحمض المنهك من مرحلة النيترة الثلاثية لتحضير حموض النيترة الأحادية والثنائية والباقي يخفف إلى حد 70-72% من H_2SO_4 وذلك لفصل TNT المذاب ويرسل بعدها إلى عملية إزالة النيترة . وتخفف الزيادة من الحمض المنهك الناتج عن النيترة الثنائية (14) لفصل مركبات النترو المذابة ومن ثم ترسل إلى مرحلة إزالة النيترة .

إن الميزات الأساسية لشروط وظروف النيترة معطاة أدناه :

Φ *النيترة الأحادية للتولوين :*

يملأ جهاز النيترة بالتولوين ويضاف حمض النيترة (الجدول 82) .

Φ *النيترة الثنائية :*

يملأ جهاز النيترة بـ MNT ويضاف مزيج النيترة (الجدول 83) .

Φ *النيترة الثلاثية :*

يملأ جهاز النيترة بـ DNT ويضاف مزيج النيترة الجدول (84) .

TABLE 82

MONONITRATION OF TOLUENE

	Nitration acid	Spent acid
HNO_3	27–28%	0.5%
H_2SO_4	54–55%	68.5%
H_2O	17–19%	18.7–18.8%
N_2O_3	—	1.5%
Nitro compounds	—	0.7–0.8%
Quantity of the nitrating mixture	103% of theoretical	
Temperature of nitration:		
on mixing reagents	15–40°C	
after „ „	40–50°C	
Time:		
in winter (better cooling)	12–13 hr	
in summer	30–36 hr	
Yield of MNT	95% of theoretical	

TABLE 83

DINITRATION OF MNT

	Nitration acid	Spent acid	
		before "bubbling"	after "bubbling"
HNO_3	23%	2.5%	0.8%
H_2SO_4	67%		
H_2O	10%		
Nitro compounds	—	4%	0.7–0.8%
Quantity of the nitrating mixture	111% of theoretical		
Temperature of nitration:			
on mixing reagents	20–80°C		
after „ „	80–105°C		
Time	8 hr		
Yield	95% of theoretical		

TABLE 84

TRINITRATION OF DNT

	Nitration acid
HNO_3	17.5–18.5%
H_2SO_4	81.5–82.5%
H_2O	—
Quantity of nitrating mixture	164% of theoretical
Temperature of nitration:	
on mixing reagents	72–77°C
after „ „	115°C
Time	6–6½ hr

د . الطريقة الألمانية :

إن هذه الطريقة معروفة من الوصف لعملية النيترة في مصنع Krümmel والتي استخدمتها صناعة المتفجرات الألمانية خلال الحرب العالمية الثانية . ويمثل الشكل 82 رسماً بيانياً لتصنيع TNT بواسطة هذه الطريقة وأهم ميزات هذه الطريقة نوردها كما يلي :

1- نيترة أحادية ذات مرحلتين وهما المرحلة الأولية والنهائية .
2- استخدام مزيج النيترة المحضر من الحموض الطازجة الناتجة عن النيترة الأحادية .
3- تنقية MNT قبل حدوث نيترة أخرى لـ DNT .
4- درجة الحرارة المنخفضة خلال عملية النيترة الثلاثية (أعظمي 96°م) .
5- الاستخدام المقتصر على الحديد في المصنع ، ومثل هذه الوحدات مثل أوعية غسل TNT تكون مبنية من مواد غير الخشب .

النيترة الأحادية : من أجل نيترة التولوين يستخدم مزيج من المواد التالية T_1 :

HNO_3	28 % .
H_2SO_4	56 % .
H_2O	16 % .

يحضر مزيج النيترة من حمض النتريك المركز حديثاً ونسبة 55 % من حمض النتريك المتجدد (الناتج عن إزالة نيترة الحمض المنهك) و96 % من حمض الكبريت يتم استردادها بواسطة التقطير .

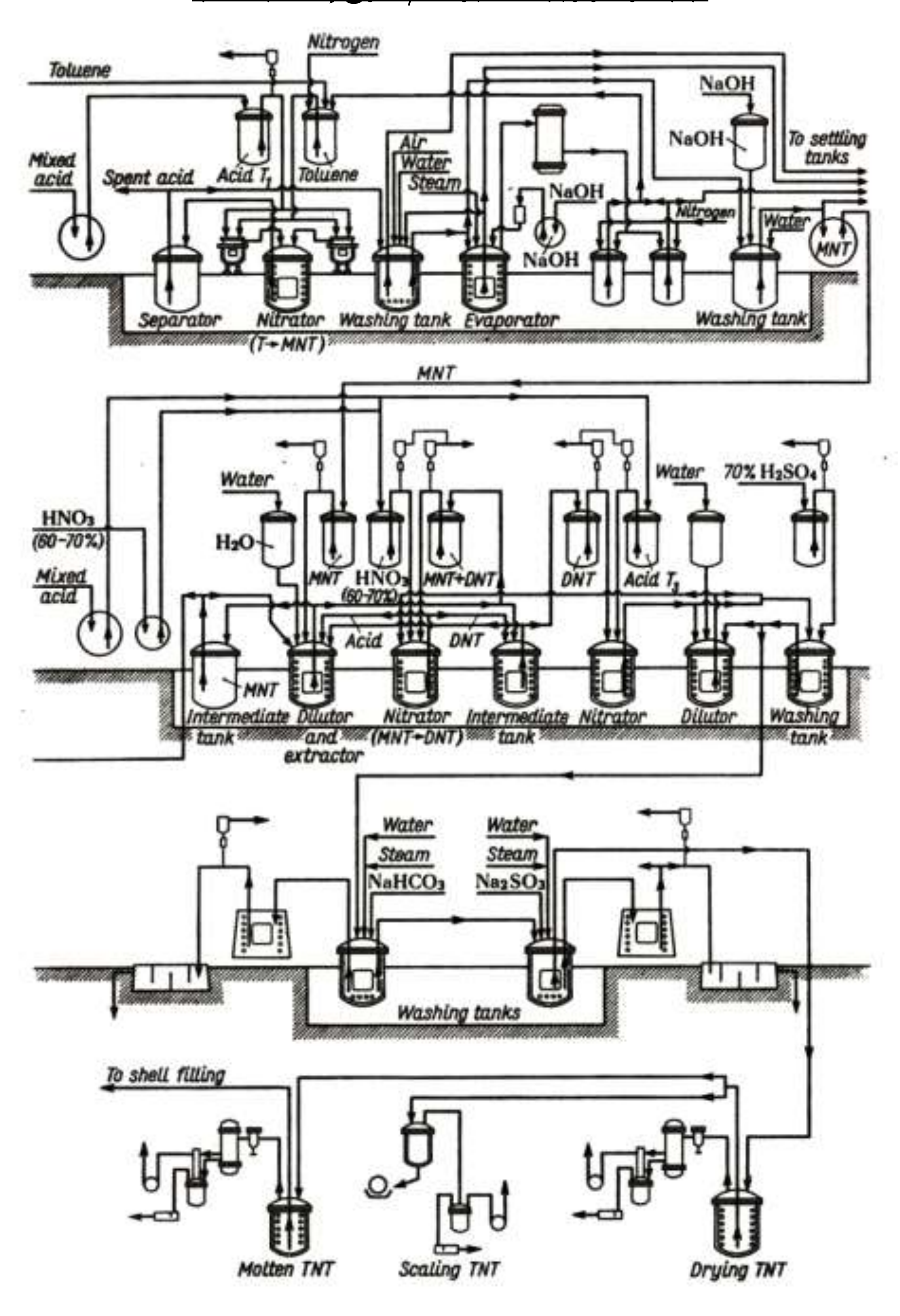
يلقم مزيج من الحموض إلى جهاز النيترة من صهريج القياس عبر ممص خوائي . ينقل التولوين إلى جهاز نيترة من صهريج قياس آخر وذلك بواسطة النتروجين المضغوط . يعتبر الهواء خطيراً جداً إن استخدم وذلك بسبب قابلية الانفجار لخلطات من بخار التولوين مع الهواء .

تتألف وحدة النيترة الأحادية من جهازين للنيترة المسبقة مصنوعين من الحديد المصبوب وسعة كل واحد منهما تبلغ 0.5 م^3 وجهاز النيترة الرئيسي من الحديد

الصب تبلغ سعته 15 م^3 . يدخل التولوين والحمض إلى داخل أجهزة نيترة مسبقة ويجب الاحتفاظ بنسبة التولوين إلى الحمض والمقدرة بـ 5:2:1 .

ينقل المزيج إلى جهاز النيترة الرئيسي عبر فائض بالكمية اللازمة لملئ جهاز النيترة (10 – 12 م^3) ويحتفظ بدرجة الحرارة 34 – 40 °م في كل من جهازي النيترة وذلك بواسطة وشيعة تبريد .

إن الهدف من تقسيم العملية إلى مرحلتين هو تحقيق أفضل تحكم وضبط حراري فعال وذلك لأن تحول التولوين إلى أحادي نترو تولوين هو المرحلة الأكثر نشراً للحرارة من بين كل مراحل التفاعل ، وكما ذكر مسبقاً في الجزء الخاص بنظرية النيترة . تنجز العملية خلال 5 – 6 ساعات ويستحصل على كمية 5000 كغ من MNT من كل شحنة من جهاز النيترة .


Toluene
Nitrogen
Mixed acid
Spent acid
Acid T_1
Toluene
Air
Water
Steam
NaOH
NaOH
NaOH
NaOH
To settling tanks
Nitrogen
Water
MNT
Separator
Nitrator (T→MNT)
Washing tank
Evaporator
Washing tank
MNT
Water
Water
70% H_2SO_4
HNO_3 (60-70%)
H_2O
Mixed acid
MNT
HNO_3 (60-70%)
MNT+DNT
DNT
Acid T_1
Acid
DNT
MNT
Intermediate tank
Dilutor and extractor
Nitrator (MNT→DNT)
Intermediate tank
Nitrator
Dilutor
Washing tank
Water
Steam
$NaHCO_3$
Water
Steam
Na_2SO_3
Washing tanks
To shell filling
Molten TNT
Scaling TNT
Drying TNT

الشكل 82

وعندما تكتمل عملية النيترة ينقل مزيج التفاعل بواسطة الهواء المضغوط إلى فاصل من الحديد الصب بسعة 15 م^3 حيث يسمح له أن يبقى في حالة راحة لمدة 6ساعات وذلك لفصله إلى حالتين سائلة القوام .

ثم ينقل الحمض المنهك إلى صهريج خاص من الحديد الصب حيث يبقى لمدة بضعة أيام وذلك لاسترداد الجزء المتبقي من MNT الذي يجمع من السطح ويضاف إلى التولوين من أجل القيام بعملية النيترة الأحادية وللحمض المنهك التركيب التالي :

H_2SO_4 70.0 % .

NO_2 0.5 % .

H_2O 29.5 % .

والذي ينقل إلى مرحلة إزالة النيترة والتي تعطي مردوداً يصل إلى 67 –68 % من حمض الكبريت . وبشكل لاحق يُركز بواسطة التقطير من أجل الحصول على 96 % من المنتج .

يغسل MNT المحضر بهذه الطريقة بالماء في صهريج من الحديد المطاوع المبطن بصفائح رصاصية . يتم الغسل بواسطة التحريك الشديد وذلك حتى يتحرر المنتج من الحمض (اختبار بورقة أحمر الكنغو) . ينقل TNT المعدّل إلى ما يسمى بوحدة التقطير (من حديد الصب) حيث يمزج مع محلول مخفف من NaOH (Ca 1%) ويستخدم الأخير بكمية تساوي wt1 % من MNT (أي ما يساوي 50 كغ من NaOH) .

إن الغسل بالقلوي لا يهدف فقط إلى الإزالة الكاملة للحموض بل تحول شوائب النيترو كريزول nitrocresol إلى مواد ذوابة في الماء .

والبخار الحي يمرر خلال مزيج من MNT والقلوي وبهذا يتم فصل وقذف التولوين غير المتفاعل والبنزين (إن الأخير هو شائبة معروفة موجودة في التولوين) . يقدم البخار حتى يبدأ MNT بالتقطير وبعد ذلك تقذف كل

الهيدروكربونات أو الشوائب الطيارة الأخرى . وناتج التكثيف الحاوي على التولوين أو MNT إما أن يعاد دورانه من أجل النيترة إلى مركبات نترو سائلة تستخدم مثلاً في متفجرات زرع الألغام أو أن تستخدم كمذيب في صناعة الورنيش .

تفصل طبقة القلوي بواسطة الصفق ومن ثم تقطر . ويضاف MNT المسترد إلى المنتج الرئيسي . ينقل الأخير من جهاز التقطير إلى صهريج الغسل حيث يغسل بالماء ، وبعد ذلك بالقلوي وأخيراً بمحلول كربونات الصوديوم . ينقل MNT الرطب بواسطة الهواء المضغوط إلى صهريج مصنوع من حديد الصب من أجل التخزين المؤقت .

ويستحصل من 100 جزء من التولوين على 140 – 144 جزء من MNT الحاوي على حوالي 4 % من m نترو تولوين وذلك بتطبيق هذه الطريقة .

النيترة الثنائية :

تتم عملية النيترة الثنائية على مرحلتين . تتألف الأولى من العمليات التالية :

ويلقم الحمض المنهك الناتج عن النيترة الثلاثية ذو التركيب التالي والذي تبلغ درجة حرارته حوالي 80°م .

HNO_3 4–5 % . NO_2 3 – 4 % .

H_2SO_4 80 % . H_2O 11 – 13 % .

إلى جهاز من حديد الصب بسعة 15 م^3 ومن ثم يبرد إلى الدرجة 30°م .

يقدم MNT الذي استخدم مسبقاً من أجل استخلاص الحمض المنهك من النيترة الثنائية والحاوي على بعض DNT يقدم في البداية بشكل بطيء وبعد ذلك فإنه كما يستخدم HNO_3 في عملية نيترة DNT ، يزداد معدل التدفق تدريجياً . وترتفع درجة الحرارة في جهاز النيترة إلى 60 – 65°م وبعد ذلك تهبط بينما يستهلك حمض النتريك . وعندما يدخل كامل MNT فإن درجة الحرارة تهبط إلى 55°م وبعد ذلك تبدأ المرحلة الثانية ويضاف حمض النتريك بتركيز 60 – 70 % من HNO_3 . وبعدها تتم نيترة البقية من MNT إلى DNT وترتفع درجة الحرارة

إلى 70–72°م . تعتبر عملية النيترة كاملة وذلك عندما لايكون هناك تقطر بخاري لـ MNT من العينة المأخوذة من جهاز النيترة . يسمح لمزيج التفاعل أن يبقى في حالة راحة لمدة ساعة واحدة وبعد ذلك ينفصل الحمض و DNT . وللحمض المنهك التركيب التالي :

HNO_3	0.6 % .	NO_2	5 – 6 % .
H_2SO_4	78– 80 % .	H_2O	13.4 – 16.4 % .

ينقل الحمض المنهك إلى جهاز استخلاص مخفف مصنوع من الحديد الصب ويذهب الحمض الحاوي على DNT إلى صهريج من الحديد الصب من أجل التخزين المؤقت ، ويخفف الحمض المنهك في جهاز استخلاص – المخفف بالماء وذلك لاستعادة أكبر جزء من DNT المذاب . ويستحصل على التركيب التالي من الحمض المنهك عند القيام بالتخفيف :

HNO_3	0.5 % .	NO_2	4–5 % .
H_2SO_4	73 % .	H_2O	21.5–22.5 % .

يضاف DNT المسترد إلى المردود الرئيسي من DNT ويحرك الحمض المنهك في جهاز الاستخلاص مع MNT . وهكذا فإنه تستخدم البقية من HNO_3 من أجل نيترة DNT ويستخلص في نفس الوقت DNT المذاب . ويستخدم لاحقاً MNT والمستحصل عليه في عملية النيترة الثنائية ويحوي على ثاني نترو التولوين . وللحمض المنهك من عملية الاستخلاص التالي :

NO_2	4–4.5 % .	H_2SO_4	73–74 % .
مركبات النترو	0.2–0.3 % .		

حيث ينقل إلى صهريج تخزين متوسطي ويبقى لمدة 4 – 5 أيام . وخلال هذا الوقت يرتفع MNT إلى السطح ومن ثم يجمع ويضاف إلى النسبة الرئيسية بينما ينقل الحمض المنهك إلى مرحلة التقطير .

النيترة الثلاثية :

تنجز هذه النيترة إما بواسطة إضافة الحمض إلى ثاني نترو تولوين أو بواسطة عملية معكوسة .

يقاس السائل الحمضي DNT ويلقم إلى جهاز نيترة مصنوع من الحديد الصب بسعة 12م^3 وذلك بواسطة هواء مضغوط . بعدها يضاف الحمض T_3 ذو التركيب : HNO_3 : 24 % . H_2SO_4 : 70 % . SO_3 6 % .

يحرر هذا الخليط T_3 من حمض النتريك المركز و27 % أوليوم . وبالتبادل قد يلقم جهاز النيترة أولاً بالحمض وبعد ذلك بـ DNT . إن نسبة DNT إلى الحمض تبلغ 2.5:1 – 2.6 ويستحصل على 4000 كغ من TNT وذلك لكل عجنة ، ويصبح التفاعل كاملاً في غضون 3.5 ساعة ، بينما تبلغ فترة التفاعل التالي 2.5 ساعة .

وإذا ما أضيف الحمض إلى DNT في جهاز النيترة ، فإنه يحتفظ بدرجة الحرارة داخله عند الدرجة 83–85°م ، وبعد ذلك ترتفع إلى 96°م ، بينما إذا ما أضيف DNT إلى الحمض فإنه يجب الاحتفاظ بدرجة الحرارة عند 74–78°م . وعندما تمزج كلا المادتين فإنه ترتفع درجة الحرارة تدريجياً لتصل إلى 96°م في غضون ساعة واحدة .

تستمر كامل العملية لمدة 6 ساعات ثم يسمح لمزيج التفاعل لأن يبقى في حالة راحة لمدة نصف ساعة وذلك لفصل المنتج عن الحمض . وبعد الفصل ينقل TNT المصهور بواسطة الهواء المضغوط إلى صهريج غسل مصنوع من حديد الصب بسعة 8م^3 والحمض المنهك إلى أداة جهاز تخفيف من الحديد المطاوع بسعة 15م^3 .

يحرك TNT في صهريج الغسل بينما لا يزال ساخناً ، مع نسبة 70 % تقريباً من حمض الكبريت وذلك لغسل أكاسيد النتروجين والباقي من HNO_3 أو حمض نتروزيل سلفوريك .

بعد ذلك ينفصل عن الحمض وينقل إلى وحدة منفصلة من أجل الغسل النهائي. أما TNT ، بعد أن يغسل مع حمض الكبريت ، فإنه يحوي على 1 – 2 % من HNO_3 و 1 – 2 % من H_2SO_4 .

والحمض المنهك الذي يضاف إليه الحمض الناتج عن غسل TNT ، يخفف بكمية كافية من الماء وذلك للحصول على التركيب المعطى أعلاه . ينتج عن التخفيف انفصال آخر لـ TNT ، والذي يضاف إلى النسبة الرئيسية . ينقل الحمض المنهك المخفف إلى مرحلة النيترة الثنائية .

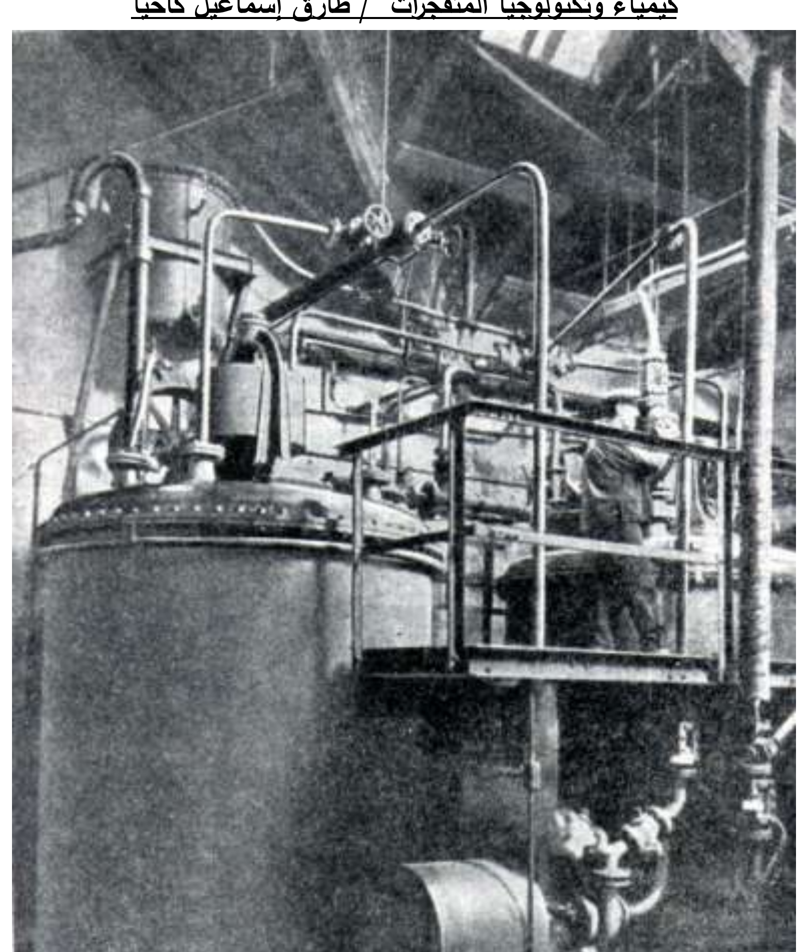
وحدة النيترة :

إن أجهزة النيترة الخاصة بالنيترة الأحادية (ونعني بها أجهزة النيترة المسبقة بسعة 0.5 م^3 وأجهزة النيترة الرئيسية بسعة 15م^3) مصنوعة من حديد الصب ، وتستخدم نفس المادة من أجل كل أجزاء الوحدة والتي لا تعالج فيها حموض مركزة جداً مثل : أدوات التخفيف ، صهريج الغسل ، صهاريج من أجل مركبات النترو ... إلخ .

إن هذه الأجزاء من الوحدة والتي تستخدم من أجل القيام بالعمليات بالحموض المركزة (مثل أدوات التخفيف بسعة 15 م^3 من أجل النيترة الثنائية والثلاثية) . تكون مصنوعة من الحديد المطاوع .

إن صهاريج الغسل المعدة من أجل الغسل النهائي لمركبات النترو بالماء (إن الماء الناتج عن العملية يكون حمضياً بشكل ضئيل) تكون مصنوعة إما من الستانلس ستيل أو من الحديد المطاوع ومبطنة بالرصاص أو إنها مبنية ومنشأة من آجر مترابط مع بعضه البعض بواسطة اسمنت مقاوم للحمض ومبطن برصاصي صفحي وبلاط مقاوم للحموضة (الشكل 83) .

إن كل الأنابيب المعدة من أجل نقل TNT المصهور من جزء ما من الوحدة إلى جزء آخر تكون مسخنة إما بواسطة الماء الساخن أو بواسطة أغلفة بخارية



الشكل 83

رابعاً . الطرق ذات المرحلتين لتصنيع الـ TNT :

الطريقة الإيطالية القديمة

تستخدم في إيطاليا عملية ذات مرحلتين في النيترة حيث :

تولوين ← ثنائي نترو تولوين ← ثلاثي نترو تولوين .

ومن أجل نيترة التولوين إلى ثاني نترو تولوين يستخدم مزيج نيترة مكون من :

HNO_3 : 28 % . H_2SO_4 : 60 % . H_2O : 12 % .

كانت تتم عملية تنقية وتكرير DNT الخام بعد أن ينفصل عن الحمض ويغسل بالماء بواسطة السلفنة وتتم نيترة هذه المادة التي تتحرر جزئياً من الأيسومرات ومشتقات m نترو تولوين .

لا تختلف عملية النيترة كثيراً عن تلك المذكورة أعلاه . إن طريقة انفصال TNT البلوري عن الحمض تستحق الذكر والتوقف عندها . في هذه الطريقة يلعب جهاز النيترة دور المبلور بعد أن تتم عملية النيترة وتكتمل تماماً . يبرد مزيج التفاعل بالتحريك المستمر وذلك حتى يبدأ تبلور TNT ومن أجل البدء بالتبلور ، أضيف بعض الماء إلى جهاز النيترة بعض من TNT البلوري المستحصل عليه من العجنة السابقة قد يُضاف إن كان ذلك ضروري .

يشكل TNT بلورات والتي بينما ما تزال ساخنة ، تفصل عن الحمض المنهك في مرشح خوائي أو في طارد مركزي . إن درجة نقاوة TNT يمكن تنظيمها وضبطها بواسطة درجة الحرارة وذلك خلال التبلور . يمكن الحصول على منتج نقي جداً بواسطة استخدام درجة حرارة عالية نسبياً (مثل : 75°م) .

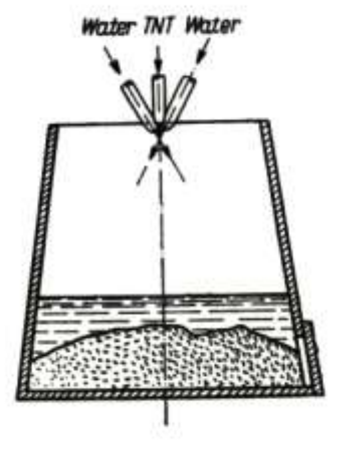
ومن الحمض المنهك تم الحصول على TNT ذو الكيفية والنوعية المتدنية وذلك عند التبريد . وباستخدام درجة حرارة منخفضة للتبلورر في جهاز النيترة، فقد تم الحصول على بلورات TNT من الدرجة والفئة الثانية والتي تنقى وتصفى بدورها بواسطة السلفنة . يصف Belenkii الطريقة الروسية لتبلور TNT في جهاز النيترة حسب التالي :

يبدأ تبلور TNT عند الدرجة 76°م وترتفع هذه الدرجة بنسبة 0.5°م وذلك بسبب حرارة التبلور . وفي هذا الوقت تصل كمية TNT المذابة في الحمض

المنهك حوالي ثلاثة أرباع كامل الكمية . وفي المرحلة الأولية من التبلور وعند درجة حرارة تبلغ 76°م إلى 75°م يجب أن يكون التبريد ضئيلاً جداً . وعادة يتوقف تدفق ماء التبريد إلى الوشيعة .

وحالما تهبط درجة الحرارة إلى 75°م ، يجب تبريد محتويات جهاز النيترة بشدة وبشكل مؤقت يتم تخفيض معدل دوران المحرك وذلك لتجنب سحق البلورات. وعندما تهبط درجة الحرارة إلى 30 – 35 °م يتوقف التبريد ويرشح α ثلاثي نترو تولوين النقي . وإن تمت عملية التبلور بشكل ملائم فإن معظم الشوائب سوف تبقى في الحمض ، يرشح TNT في صهريج خوائي ويغسل ، أولاً بـ 70% وبعد ذلك بـ 45% من حمض الكبريت ويستخدم كل منهما بنسبة 800 كغ لكل 1000 كغ من TNT ، وأخيراً مرات عدة بالماء . وباستخدام الحمض ذو التركيز المنخفض تدريجياً المعد من أجل الغسل فإنه يمكن إنجاز وتحقيق إبعاد وإزالة فعالة للشوائب الزيتية لـ DNT وأيسومرات ثلاثي نترو التولوين . يحتوي TNT المغسول ثلاثاً على 0.3 – 0.5 % من الحمض . وتهبط هذه القيمة إلى 0.005 % وذلك بعد غسل متكرر بالماء المغلي . قد يتم تحبيب TNT النقي . ولهذا يتم تقديم تيار من TNT المصهور إلى حوض موضوع في مكان يمكن لنافورتي ماء بارد أن تصطدمان ببعضهما البعض (الشكل 84) . وبهذه الطريقة يستحصل على منتج ينصهر في الدرجة 79.5–80.2°م . إن درجة نقاوة TNT المستحصل عليه تعتمد إلى حد ما على حجم البلورات المشكلة ، ويمكن إنجاز أفضل النتائج عندما تكون البلورات من نفس الحجم وبقطر 1 – 2 ملم .

إن استلزم الأمر TNT البلوري ذو الدرجة الأولى فإنه تتم سلفنة الحمض الخالي من TNT وبهذه الطريقة يمكن رفع نقطة الانصهار إلى 80.5°م .



الشكل 84

خامساً . توازن المواد :

أعطى Belenkii تقريراً عن وزن الحموض المستخدمة من أجل 100 كغ من TNT الخام (الجدول 85) .

TABLE 85

QUANTITY OF ACIDS USED FOR 1000 KG OF CRUDE TNT

Process	Mixed acid (87.3% of HNO_3 and 8.4% of H_2SO_4) H_2SO_4 kg	Mixed acid HNO_3 kg	Oleum (104% H_2SO_4) kg	93% sulphuric acid (as H_2SO_4) kg	Spent acid from trinitration kg
Mononitration	34.4	342.0	—	—	664.5
Dinitration	35.0	349.0	197.6	—	841.0
Trinitration	52.2	518.3	1990.0	178.0	—
Total	121.6	1209.3	2187.6	178.0	1505.5

إن التوازن التالي الخاص بحمض النتريك من أجل نيترة ما يزيد عن 800 طن من التولوين معطى أدناه :

(وذلك حسب البيانات والمعطيات البريطانية ما بين عامي 1914 – 1918) يأخذ التوازن في اعتباره كل من كمية حمض النتريك المقدم إلى TNT على شكل مجموعات نترو وكذلك الكمية المفقودة بطرق متعددة :

حمض النتريك المستخدم من أجل تشكل مجموعات NO_2 79.64 % .

خسارات الأكسدة على شكل (أدخنة) وفي مياه الغسل الناتجة عن النيترة الثلاثية 11.22 % .

الخسارات في النيترة الأحادية (الأدخنة ، الغسل بالماء) 1.08 % .

الخسارات عند إزالة النيترة 1.75 % .

الخسارات في وحدات حمض النتريك 6.31 % .

المجموع الكامل 100.00 %

سادساً . الطرق المستمرة لعملية النيترة :

آ . الطرق المبكرة (القديمة) :

على الرغم من وجود العديد من الدراسات حول النيترة المباشرة للهيدروكربونات العطرية لفترة طويلة (تم منح تراخيص وبراءات إختراع لشركات متعددة مثل : Meister ، Lucius و Brüning و Höchst ، Weiler-ter-Meer و Uerdingen و-A.G.Westphälisch-Anhaltisch Sprengst offe و Kubierschky.

وحتى وقت قصير لم تطبق هذه الطرق بشكل واسع . وفي مجال صناعة المتفجرات بشكل خاص كان هناك حرص وخوف من تبني أية طرق جديدة وغير تقليدية قد تكون غير آمنة ، وهذا الأمر كان له تأثير لمنع استخدام الطرق الجديدة. ولهذا فإن معظم الطرق المقترحة لم توضع قيد الممارسة العملية .

تعتمد طرق النيترة المستمرة لهيدروكربونات العطرية على واحدة من المبادئ التالية :

1- النيترة بالحالة البخارية :

في استخدام طرق كهذه (مثل طريقة wilhclm) يتم تقديم تيار مستمر من أبخرة الهيدروكربونات وحمض النتريك أو ثاني أكسيد النتروجين إلى المفاعل . ولا يستخدم حمض الكبريت في هذا التفاعل ، ومن مساوئ هذه العملية هي الحاجة

لاستخدام وحدات كبيرة جداً أكبر بكثير من سعة وطاقة المفاعل المعدة من أجل معالجة السوائل . وهذه الطرق لم تلاق التطبيق العملي فعلياً .

2- طريقة الضغوط الجزئية :

اقترح Othmer وأتباعه طريقة يتم فيها غلي مزيج من هيدروكربون وحمض النتريك بنسبة تركيز تصل إلى 61 % . يقطر الماء المتحرر في أثناء التفاعل مع جزء من هيدروكبونات وذلك كـ azeotrop يُفصل كلا المكونين في المستقبل إلى طبقتين هما :

طبقة الماء الذي يصرف وطبقة هيدروكربون المعاد الدوران وكنتيجة للتفاعل يمكن الحصول على مشتقات أحادي وثنائي النترو . وقد تم تطوير هذه الطريقة على المستوى المخبري فقط .

3- طريقة التيار المعاكس :

اقترح هذه الطريقة Kubierschky حيث يأخذ جهاز النيترة المخصص لنيترة البنزين إلى نترو بنزين شكل العمود ويقدم مزيج من حموض النتريك والكبريت من الأعلى بينما يلقم ضباب من هيدروكربون من الأسفل . يلعب الجزء الأوسط من العمود دور جهاز النيترة يتجمع منتج النيترة في الأعلى حيث يجري بشكل مستمر ، بينما يجري الحمض المنهك الذي يتكثف في الأسفل باتجاه الأسفل . وليس هناك حاجة لاستخدام المحراك وذلك لأن السوائل المتفاعلة تمزج بواسطة التدفق الطبيعي الناشئ عن الاختلاف والتباين في الوزن النوعي للمكونات . ولوجود بعض المساوئ المعينة والتي تتمثل بصعوبة إزالة وإبعاد حرارة التفاعل ، واحتمال تشكل مستحلب فإن الطريقة لم تجد لها استخدامات عملية دائمة ومستمرة .

4- الطريقة المتحدة التيار :

مثل هذه الطرق ذكرت في براءات الاختراع والتراخيص الممنوحة لشركات Meister ، Lucius و Brüning وكذلك Weiler-ter-Meer .

يلقم مزيج وخليط النيترة إلى جهاز النيترة بشكل آني مع هيدروكربون من أجل نيترته . قد تستخدم سلسلة من أجهزة النيترة المرتبة على التسلسل من أجل جعل النيترة كاملة وتامة أكثر . وفي المجال الصناعي العملي تستخدم الطرق المتحدة التيار والطرق المتحدة التيار المستمر .

وهكذا فعلى سبيل المثال ، قد تعتمد العملية في أجهزة النيترة المفردة على مبدأ التيار المتحد بينما يُوصل عدد من أجهزة النيترة بطريقة ما لتعمل كمجموعة متواحدة للنظام ذو التيار المستمر .

ب . الطرق الحديثة :

إن واحدة من ميزات الطرق الحديثة المستمرة هي الكمية المتدنية جداً من المتفجرات التي تتراكم في أي لحظة في المعمل . وبالنسبة لـ A.B.Bofor فإنه في وحدة إنتاج بطاقة يومية تبلغ 7,5 طن من TNT وذلك باستخدام طريقة العجنة ، تتجمع كمية 10 طن من المتفجرات في أية لحظة في حجم معين من المعمل (الوحدة) يقدر بـ Ca 50 م^3 .

وبالأخذ بعين الاعتبار مسألة الأخطار ، فإن الطرق الحديثة المستمرة تقدم درجة أعلى بكثير من الأمن والسلامة ويعود الفضل بذلك إلى المنظِّمات (المعدلات) التي تضبط معدل ونسبة التلقيم إلى داخل أجهزة النيترة وأجهزة الفصل وكذلك درجة حرارة التفاعل ..... إلخ .

في حالة تحطم وتكسر منبع القدرة (الذي يشتمل عادة على الخطر وذلك بسبب توقف التحريك) تتوقف أوتوماتيكياً كل أجهزة التوزيع النسبي وتكون الكميات المتفاعلة في أجهزة النيترة صغيرة جداً لإنتاج وتقديم أي ارتفاع مفاجئ في درجة الحرارة .

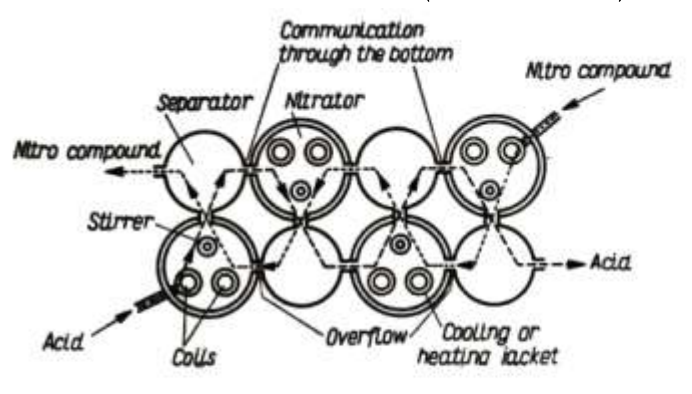
تزود كل أجهزة التفاعل بمنظِّمات تضبط مسألة تأمين وتزويد ماء التبريد وذلك لحفظ درجة الحرارة ثابتة . تكون المنظمات مربوطة ومتصلة بحيث تفتح بشكل كامل المجال لتلقيم ماء التبريد وذلك في حالة انقطاع القدرة . إن من أهم مزايا

الطرق الحديثة هو الحجم الصغيرة للجهاز . وبالنسبة لـ A.B.Bofor فإن وحدة مستمرة بطاقة إنتاج يومية تصل إلى 15 أو 40 طن تتطلب أرض بمساحة 150 $م^2$ في بناء مؤلف من طابق واحد .

الطريقة البريطانية :

تم تطوير طريقة detoluation كطريقة مستمرة لتحضير وتصنيع TNT مصنع Oldbury Plant والذي بدأ التشغيل في عام 1917 .

في هذا المصنع يوصل كل واحد من أجهزة النيترة بفاصل ، والذي يجري إليه السائل من جهاز النيترة وحيث ينفصل مركب النترو عن الحمض . إن طبقة مركب النترو العلوية تجري بعد ذلك إلى جهاز النيترة التالي الحاوي على حمض مركز بينما تمر طبقة الحمض الدنيا عبر ممص إلى جهاز نيترة آخر حيث تحدث نيترة أقل شدة . إن الحمض والمادة المنيترة في الحالة السائلة تجري في تيار مستمر بالنسبة لبعضهما البعض . ويمثل الشكل 85 رسماً بيانياً لوحدة مخصصة للنيترة المستمرة (بعد Mac Nap) .



الشكل 85

تتألف الوحدة من 14 جهاز نيترة و14 فاصل . يلقم جهاز النيترة الأول بنيترو تولوين المحضر في وحدة أخرى بواسطة استخدام طريقة الدفعة . تلقم أجهزة النيترة من (11) إلى (14) بالحموض ذات التركيز المتزايد . ويتألف الحمض في أجهزة النيترة المتوسطة من (5 إلى 12) من المركبات التالية :

HNO_3 8− 10 % . NO_2 1 % .

H_2SO_4 80−82 % . H_2O 11 % .

وإلى جهاز النيترة (14) يقدم مزيج نيترة محضر من 96 % من حمض الكبريت وحمض النتريك اللامائي والحمض المنهك الذي يجري من جهاز النيترة (1) يتم هنا detoluated وذلك بالهز مع نترو تولوين وعندها يجري بعيداً كحمض نفايات مؤلف من :

HNO_3 1 % . NO_2 4 % .

H_2SO_4 78−80 % . H_2O 14− 16 % .

المادة العضوية 1−1.5 % .

وفي أجهزة النيترة يتم الاحتفاظ بدرجات الحرارة التالية :

أجهزة النيترة	درجة الحرارة
1−2	40°م
3	70°م
4−14	100°م
14	90°م

إن تركيب وتكوين منتجات النيترة المستحصل عليها في أجهزة النيترة المنفصلة يمكن التوصل إليه بواسطة درجات الانصهار الخاصة بالمنتجات :

أجهزة النيترة	درجة الحرارة	أجهزة النيترة	درجة الحرارة
3	15°م	9	55°م
4	35°م	10	63°م
5	50°م	11	69°م
6	45°م	12	72°م
7	41°م	13	76°م
8	35°م	14	77°م

يبدأ تشكل نترو تولوين في جهاز النيترة (5) ومن أجل 1000 كغ من TNT يُستخدم ما يلي في العملية :

470 – 480 كغ من التولوين .

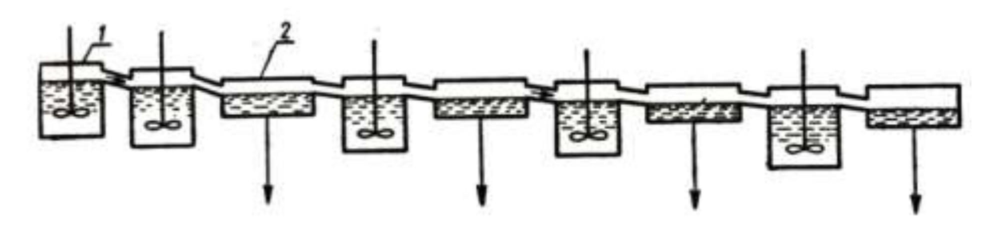
1090 – 1160 كغ من HNO_3 .

410 – 440 كغ من H_2SO_4 .

الطريقة الألمانية :

م خلال الحرب العالمية الثانية تطوير الطريقة المستمرة لنيترة التولوين إلى TNT من قبل J.Meissner ومنح الترخيص أو براءة الاختراع في 1941 في مصنع Schelbusch في ألمانيا .

تتألف وحدة النيترة من 5 أجهزة نيترة و 4 فواصل وذلك كما هو موضح في الرسم البياني في الشكل 86 حيث يرتب كل من أجهزة النيترة والفواصل في مجموعة متعاقبة بحيث تمكن السائل من التدفق باتجاه الأسفل من الأوعية الأعلى إلى الأوعية الأدنى منها . وبهذه الطريقة يمكن لمزيج النيترة أن ينقل من جهاز النيترة إلى الفاصل ، حيث يرتفع مركب النترو إلى السطح ويجري عب مصرف بين الفاصل إلى جهاز النيترة التالي . يجري الحمض المنهك باتجاه الأسفل من قاع الفاصل إلى صهاريج التخزين .



الشكل 86

تبلغ أبعاد أجهزة النيترة حسب ما يلي : الارتفاع 1.5 م وقطر 1 م أما أبعاد الفواصل فهي :

الارتفاع : 0.75 م والقطر 1.5 م وكلاهما يكونان مصنوعين من الحديد الصب .

ومؤخراً نشر كل من F.Meissner و Wannschaff و Othmer بعض البيانات حول طريقة J.Meissner المستمرة من أجل تحضير TNT والتي تعتبر تعديلاً وتطويراً لبراءة الاختراع الممنوح سابقاً لـ Meissner . يعتمد تصميم المعمل على اتحاد العملية المتحدة التيار مع نظام المجموعة المتوحدة ذات التيار المستمر . يتألف المعمل من ثلاثة نظم تجميعية يتألف كل واحد منها من الأجزاء التالية المصنوعة من الستانلس ستيل :

1- صهاريج من أجل المواد المتفاعلة وصهاريج قياس ومعايرة من أجل التزويد المستمر بمزيج النيترة وهيدروكربون .

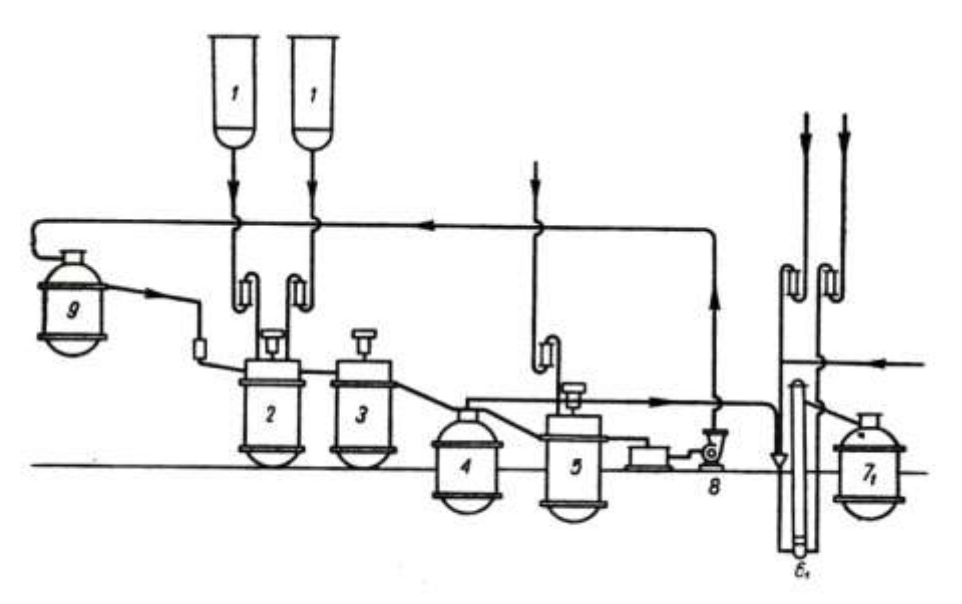
2- جهاز النيترة الرئيسي .

3- جهاز نيترة إضافي واحد أو أكثر .

4- وعاء من أجل استخلاص الحمض المنهك (detoluator) .

5- فاصلان .

وهناك رسم بياني تخطيطي يوضح وحدة النيترة هذه مع عمود الغسيل وفاصل وهي موضحة في الشكل 87 .



الشكل 87

وسير العملية هو كالتالي : حيث يقدم الحمض والتولوين من الصهاريج (1) إلى جهاز النيترة (2) الذي يستمر فيه الجزء الرئيسي من النيترة . ومن هنا تم المحتويات إلى جهاز نيترة آخر (3) وإن كان هناك ضرورة تمر إلى وحدة تقطير أخرى حيث يكتمل التفاعل . ترتب أجهزة النيترة في سلسلة ويعمل كل واحد منها بشكل تيار متحد . يمر مزيج التفاعل من جهاز النيترة (3) إلى الفاصل (4) حيث يحدث إنفصال مركب النترو عن الحمض المنهك . بعدها يجري نترو تولوين إلى نظام من صهاريج الغسل [(6) هو أول هذه الصهاريج] يمرر الحمض المنهك إلى الوعاء (5) ويلقم بشكل مستمر مع التولوين . وبتحريك الحمض المنهك مع كمية صغيرة من التولوين ، يتحرر الأول من أي مركبات نترو قد تكون موجودة وفي نفس الوقت يبقى حمض النتريك في الحمض المنهك (1−3%) والذي يتفاعل مع التولوين ليعطي نترو تولوين .

والحمض المكرر مع التولوين ينقل بواسطة المضخة (8) إلى الفاصل (9) حيث ينفصلان .

والتولوين الذي ما يزال يحوي بعض نترو التولوين يقدم إلى جهاز النيترة الرئيسي (2) بطريقة مستمرة وبهذا يُطبق مبدأ التيار المستمر والحمض المنهك الذي يحتوي الآن على حوالي 0.3% من HNO_3 فقط وليس أكثر من 0.5% من المركبات العطرية ، يذهب مباشرة إلى التكثيف والتركيز وذلك لكون عملية إزالة النيترة denitration لا تكون ضرورية هنا .

إن أجهزة النيترة المستمرة تكون بحجم أكبر بعشرين مرة من حجم المفاعلات المستخدمة في النيترة على دفعات وهذه الأجهزة تكون مزودة بمحراك كافي وملائم ومزودة بغلاف خارجي ووشيعة من أجل ضبط حرارة التفاعل . كما تستخدم المقاييس الدوارة (التي تقيس تدفق السائل) للقياس بدقة تبلغ 1% وذلك من أجل معرفة التوزع النسبي للمواد المتفاعلة .

يرسل نترو التولوين المنتج في المادة المتراكمة الأولى (التجمع الأول) إلى الثانية حيث تحدث عملية نيترة أخرى لثاني نترو التولوين بطريقة مماثلة لتلك المذكورة أعلاه . وأخيراً في التجمع الثالث تحدث عملية نيترة لثلاثي نترو التولوين . وبالنسبة لمرحلة النيترة الأولى (لتولوين إلى أحادي نترو التولوين) يستخدم مزيج بنسبة 96-98 % من حمض الكبريت و60 % من حمض النتريك . يؤخذ حمض الكبريت بشكل كمي من أجل الحصول على تركيز يصل إلى حوالي 70 % من H_2SO_4 في الحمض وذلك بعد المرحلة الأولى من النيترة . تبلغ الخسارة من حمض الكبريت حوالي 1% من الكمية المستخدمة . وتستخدم زيادة تقدر بـ 1.5 % من الحمض فوق الكمية \ اللازمة نظرياً , يبلغ المردود من نترو تولوين حوالي 98 % نظرياً .

والكمية من القلوي اللازمة من أجل تعديل ماء الغسل لا تتجاوز 0.5% من وزن نترو التولوين . ومن السهل تشغيل الوحدة . وقد زعم أن مردوداً يقدر بـ 20-60طن من TNT يومياً لا يحتاج أكثر من عامل واحد ماهر ومحترف لتشغيل الوحدة حيث أن الوحدات الكبيرة لا ينصح بها .

إن إنفصال وحدة إنتاج أحادي نترو التولوين عن المراحل التالية من النيترة يكون مرغوباً بحيث يؤمن لوحدة النيترة الأحادية وحدة مخصصة من أجل إبعاد m نترو التولوين وذلك بواسطة التقطير . يستخدم مزيج من o وp نترو تولوين أو o نترو تولوين لوحده من أجل نيترة إضافية أخرى ، وفي الحالة الأخيرة ، يستخدم -p نترو تولوين من أجل تحضير الأصبغة من p تولويدين مشتقات stilbene ... إلخ والمستحضرات الصيدلانية (p- حمض أمينو بنزويك) .

طريقة Norell-Bofors السويدية :

لقد تم تجريب طريقة Norell – Bofors في عام 1940-1941 وقد استخدمت لمدة عقدين من الزمن وتشتمل الطريقة على كل من النيترة المستمرة

للتولوين أو أحادي نترو تولوين إلى ثلاثي نترو التولوين وكذلك على التبلور المستمر للمنتج من حمض النتريك المخفف .

تتم النيترة بشكل مستمر في سلسلة من أجهزة النيترة التي تمر خلالها حموض النيترة والتولوين أو نترو التولوين على شكل تيار مستمر . ويرتبط جهاز النيترة بالفاصل .

وبالنسبة لـ A.B.Bofors إن كل من الفاصل وجهاز النيترة مصممين بطريقة لا يُحتاج معها لمضخات أو نواقل وذلك من أجل نقل حمض النيترة والمنتج بين أجهزة النيترة المختلفة . يتم تأمين المواد المتفاعلة بشكل مستمر بكميات معدّلة بواسطة مقاييس التوزيع النسبي . إن الجريان المستمر للحمض المنهك من مرحلة النيترة الأحادية وكذلك جريان ثلاثي نترو التولوين يحفظ جريان وتدفق الوحدة بشكل منتظم .

إن واحدة من ميزات هذه الطريقة تتجلى بدرجة حرارتها المنخفضة مقارنة مع طريقة Bofors الأولى غير المستمرة والتي تتطلب استخدام درجة حرارة تصل إلى 140°م في المرحلة الأخيرة من النيترة . تزود كل أجهزة النيترة بمنظمّات تضبط القدرة على تأمين ماء التبريد . وبالنسبة لـ A.B.Bofors يكون استهلاك المادة الخام لكل 1000 كغ من TNT حسب التالي :

التولوين : 450 كغ .

حمض النتريك 99 % : 1000 كغ .

حمض الكبريت 100 % الذي يُزود على شكل نسبة 95 % من حمض الكبريت والأوليوم : 1850 كغ . ويوضح الشكلان 88 و89 وحدة Bofors .

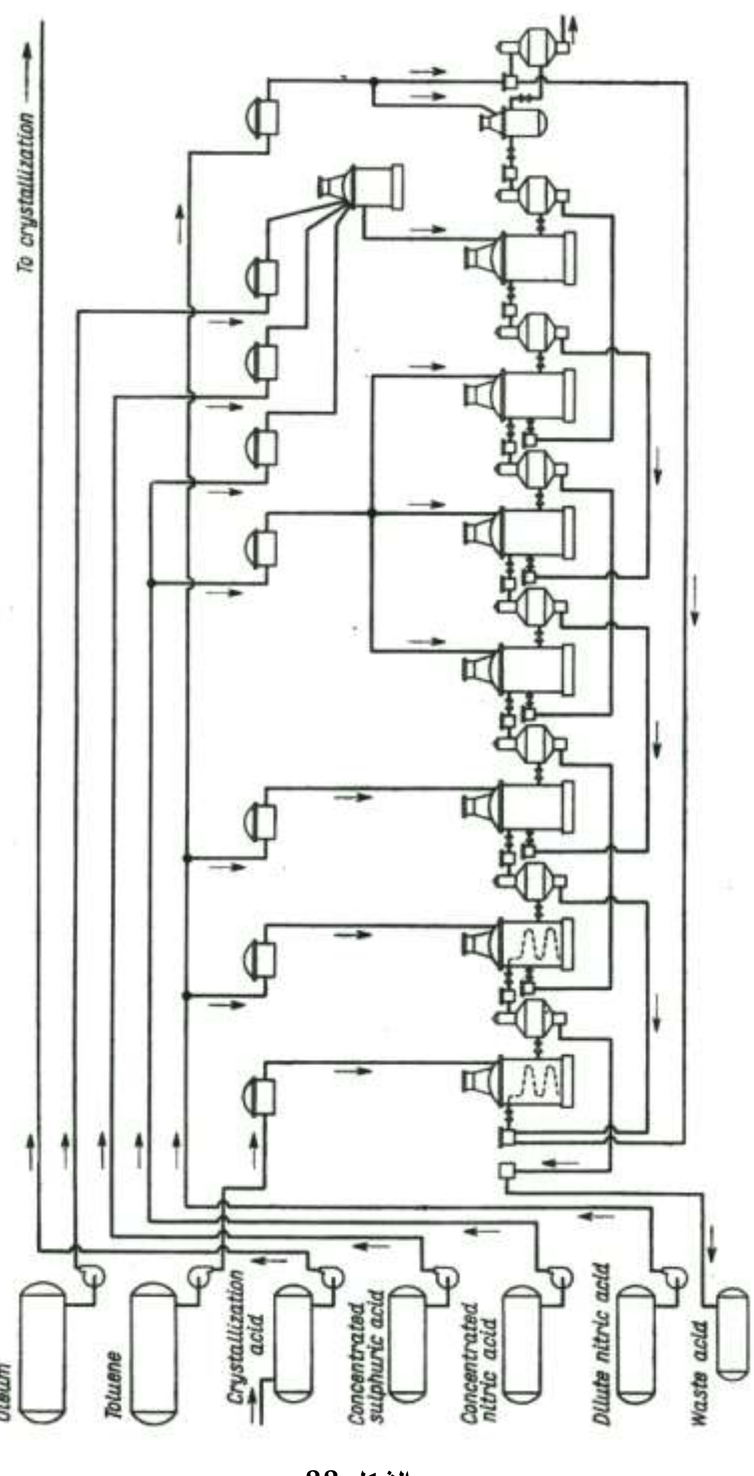
طريقة Chematur وSpraengstoffindustri Norsk النرويجية السويدية :

هذه الطريقة تم منحها براءة اختراع في عام 1953 وتعتمد على نيترة أحادي أو ثاني نترو التولوين إلى ثلاثي نترو التولوين في سلسلة من الوحدات التي تعمل بالتيار المستمر وكل وحدة منها تتألف من جهاز نيترة وفاصل ، إن مبدأ تصميم هذه الوحدة معطى في الشكل 90 . يتألف جهاز النيترة (N) من وعاء على شكل حرف U مع قوائم أو أطراف على شكل ساق (1) وتكون (2) متصلة بواسطة الأنبوب (6) .

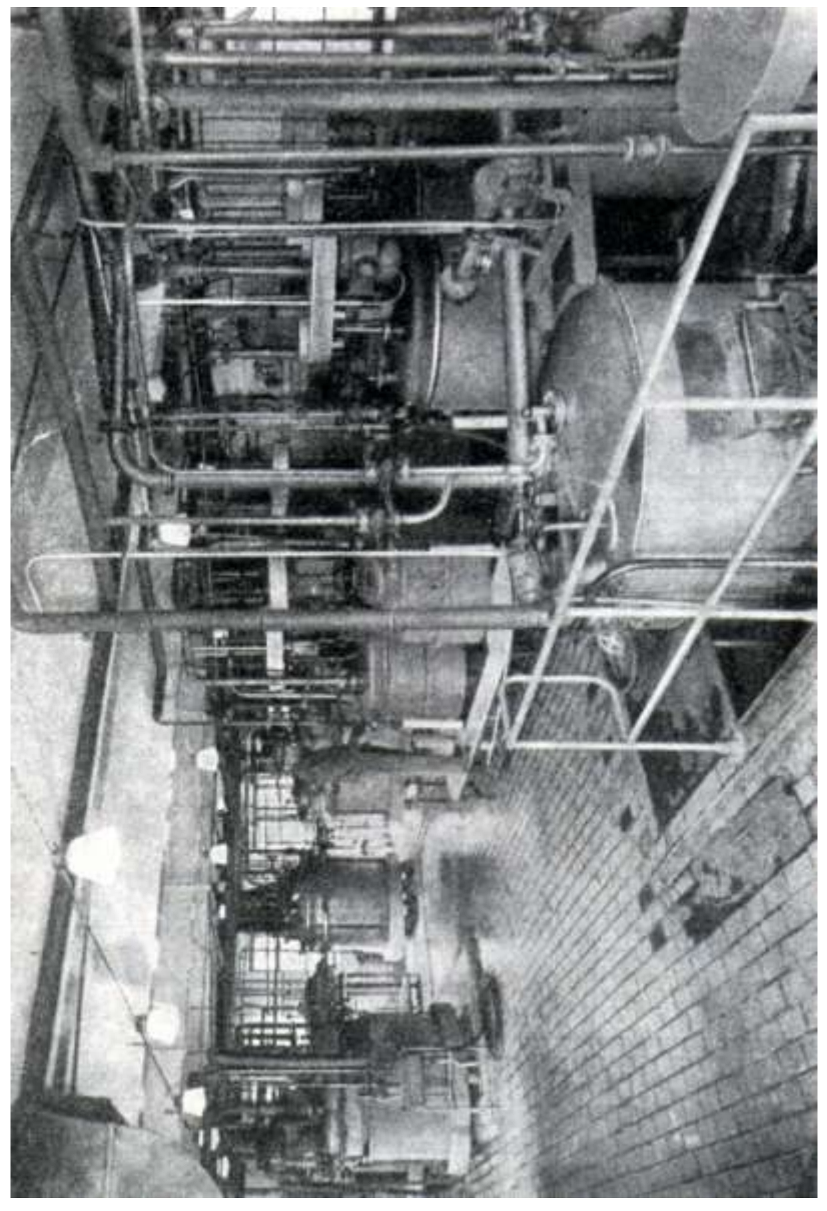
تقدم المكونات التفاعل من خلال المدخل (4) و(5) ، ويمكن حفظ السائل في حالة تدوير من القائم (1) إلى القائم (2) وتعود ثانية بواسطة عجلة توربين (8) موضوعة في عمود الإدارة (7) وبتنظيم سرعة التوربين (8) وتبني نسب توزيع مناسبة للأنابيب (3) و(6) فإنه من الممكن حفظ السائل في مستوى أعلى في القائم (2) مما هو عليه في القائم (1) .

يتصل الفاصل S مع جهاز النيترة عب الأنبوب (9) . ويأخذ الفاصل شكل صندوق مستطيل (10) مع موزع (11) للمزيج القادم من المفاعل ومخرج (12) للمكون الخفيف الوزن المنفصل وكذلك مخرج (13) للمكون الثقيل الوزن ، وعلى بُعد قليل عن المدخل وبين مستويات المخارج للمكونات المنفصلة يكون هناك مخرج آخر (14) مخصص للمواد المستحلبة المنفصلة جزئياً . ولهذا المخرج صفائح قابلة للتعديل (15) و(16) وذلك لجعله ممكنة التعديل بحيث تعدل فتحات

المخرج مع الإشارة إلى مستواه في الفاصل ليساق المستحلب المنفصل جزئياً خلفاً إلى المفاعل من خلال الأنبوب (18) وصمام التنظيم (17) ولضبط درجة الحرارة لمـزيج التفاعـل ، تـزود الوحـدة بمبـادلات حراريـة (19) و (20) . وقـد يكـون للفاصل غلاف مبادل حراري موضح في الرسم البياني .


To crystallization
Oleum
Toluene
Crystallization acid
Concentrated sulphuric acid
Concentrated nitric acid
Dilute nitric acid
Waste acid

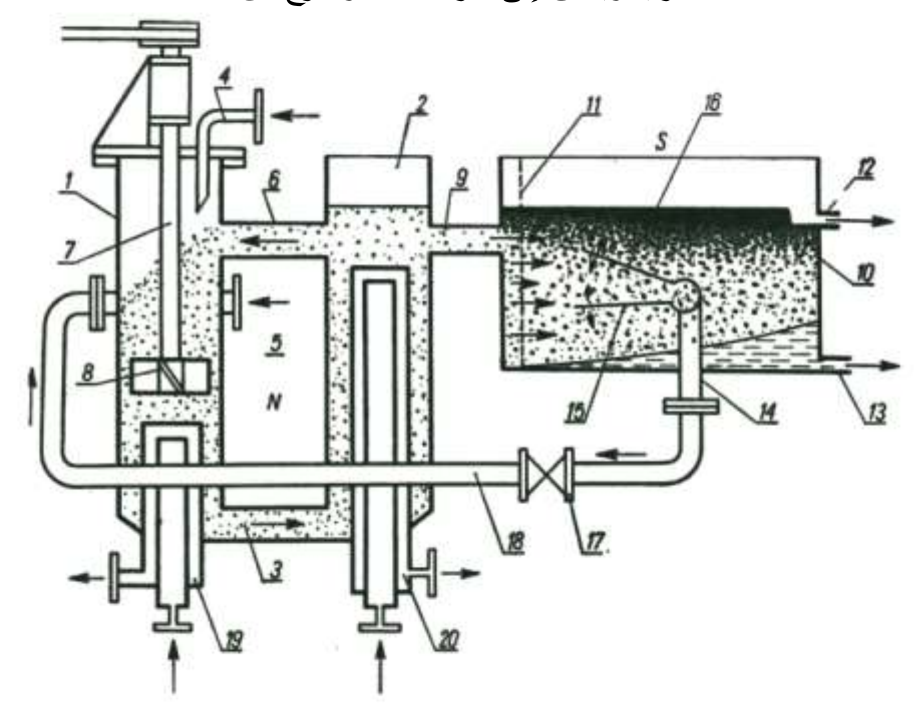
الشكل 88

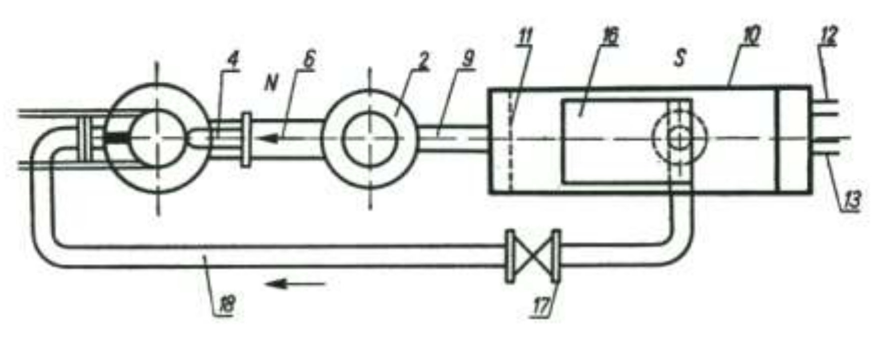


الشكل 89

وتعمل الوحدة حسب ما يلي : تدخل المواد المتفاعلة عب المداخل (4) و(5) وتمزج بمساعدة التوربين (8) وتدوّر من خلال منظومة الأنابيب (1) و(3) و(6)

ويحدث تفاعل كيماوي وتبادل فيزيائي بشكل مؤقت وآني . تنقل بشكل مستمر إلى الفاصل على شكل مستحلب . وفي الفاصل تفصل المكونات حيث تطفو المكونات الخفيفة (مركبات النترو) على السطح وتجري بشكل مستمر عب مخرج (12) أما المكونات الأثقل (الحمض المنهك) فتغوص إلى الأسفل وتبعد بشكل مستمر عبر المخرج (13) وفي المساحة مابين المكونات المنفصلة يسحب المستحلب المنفصل جزئياً ويساق إلى جزء الخلط والمزج من المفاعل .





الشكل 90

ويكون مثل هذا النقل ممكناً وذلك لأن مستوى السائل في الفاصل عبر القائم (2) أعلى مما هو عليه في القائم (1) ويمكن تنظيم معدل ونسبة التلقيم للمستحلب المنفصل جزئياً بواسطة الصمام (17) وبواسطة الصفائح (15) و(16) المعدلة حسب (بالنسبة لـ) المستويات الدنيا من تيارات التغذية المرتدة عبر الأنبوب (18) يمكن لها أن تصبح غنية بمكون ثقيل وهذا المكون سوف يكثف في الجهاز.

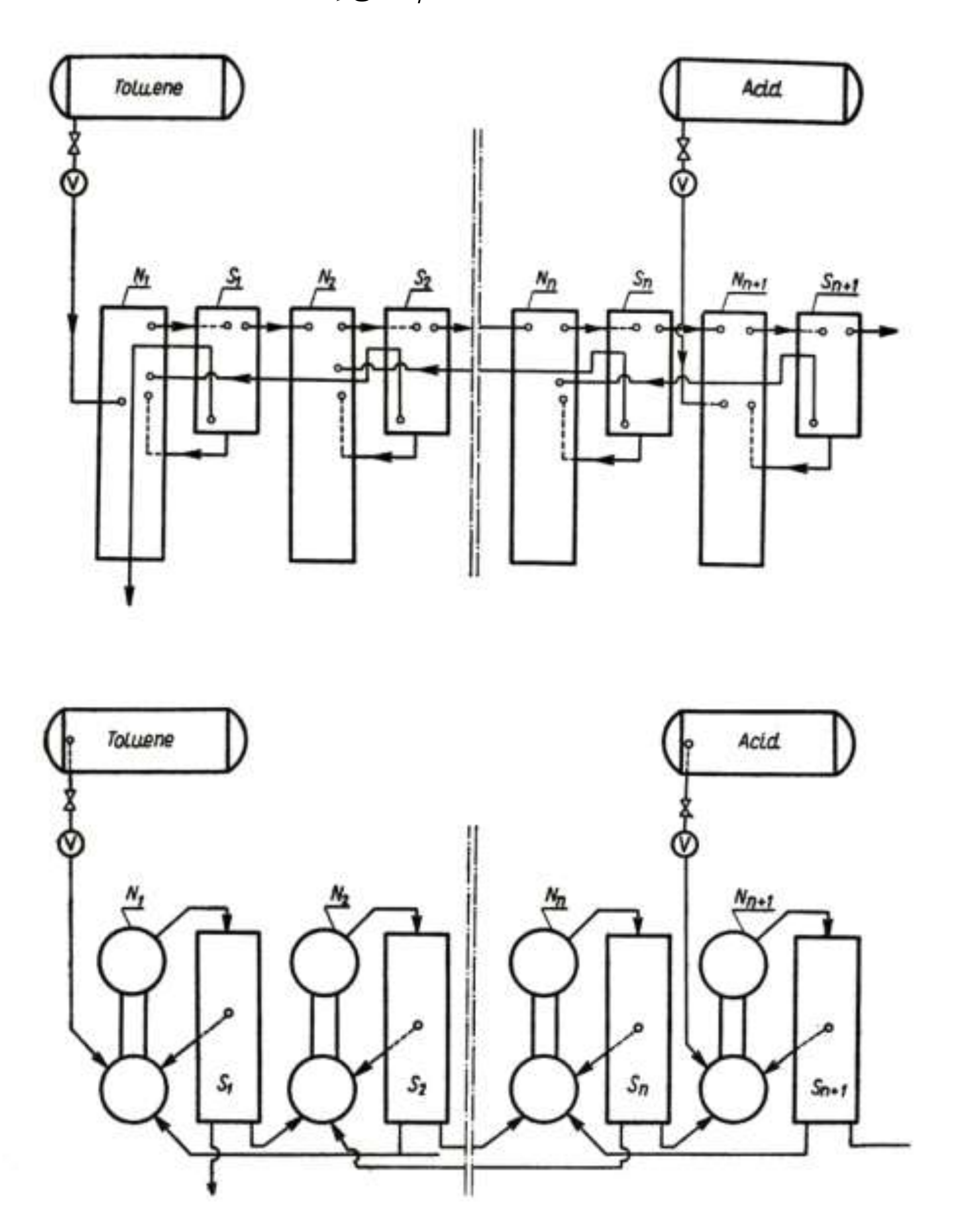
وإن استخدمت ثمانية عسر وحدة ، فإن تركيب خلطات النيترة ودرجة الحرارة خلال العملية سوف تكون حسب ما يلي : الجدول (86) .

إن الناتج من TNT يكون عالياً ومرتفعاً ويقدر بـ 97 – 99 % نظرياً .

وإذا استخدم مزيج غير مجزأ (بالتقطير المجزء) لأيسومرات أحادي نترو التولوين (أي أن يكون المنتج ذو نيترة مضبوطة ومباشرة للتولوين) فإنه ينتج مادة TNT ذات درجة الانصهار المقدرة بـ 87.7°م . وإن كانت مادة البدء خالية من m نترو تولوين ، فمثلاً إن استخدام o نترو تولوين النقي فإنه تنتج مادة TNT بدرجة انصهار 80.6°م .

TABLE 86

Nitrators Nos.	Composition of nitrating mixtures, %			Temperature °C
	HNO_3	H_2SO_4	H_2O	
1–3	0.9	89.2	9.9	65
4–6	3.0	90.1	6.9	75
7–9	7.9	87.8	4.3	80
10–12	7.5	89.8	2.7	85
13–15	7.5	91.4	1.1	90
16–18	7.7	91.8	0.5	90


Toluene
Acid
N_1
S_1
N_2
S_2
N_n
S_n
N_{n+1}
S_{n+1}
Toluene
Acid
N_1
N_2
N_n
N_{n+1}
S_1
S_2
S_n
S_{n+1}

الشكل 91

سابعاً . تنقية TNT :

في عملية تنقية مادة TNT يجب إبعاد الشوائب التالية :

1- كميات ضئيلة من حموض النتريك والكبريت .

2- الأيسومرات غير المتماثلة .

3- منتجات النيترة غير الكاملة .

4- منتجات ثانوية (رباعي نترو ميثان ، ثلاثي نترو البنزين ، حموض نترو البنزويك ، نترو كريزول ... إلخ) .

إن الهدف من التنقية والتكرير النهائي هو إبعاد كل المنتجات الموجودة في TNT والتي تكون فعالة أكثر من TNT نفسه (الأيسومرات ، نترو كريسزول ، حمض نترو البنزويك ... إلخ) أو التي يمكن أن تعطي وبسهولة منتجات إرتشاح زيتية (الأيسومرات ، مواد منيترة دنيا) . إن منتج الاستحلاب الزيتي (زيت -TNT) غير مرغوب كثيراً وذلك للأسباب التالية :

a - عملية الاستحلاب تعطي مسامية لشحنة TNT وتقلل من كثافتها . وهذا بالتالي يقلل من تأثيرها الانفجاري . وفي قذائف المدفعية يمكن لها أن تعطي انفصال وإنفكاك الشحنة عند الإطلاق ، وإنضغاط الهواء الموجود في التجاويف وبالتالي الحصول على انفجار سابق لأوانه .

b - يمكن للمنتجات الزيتية أن تتغلغل إلى داخل الأجزاء الملولبة من القذيفة وتشكل قنوات نارية والتي من خلالها يمكن للوقود الدفعي أن يشعل الشحنة .

c - يمكن للمنتجات الزيتية أن تتغلغل إلى داخل الصاعق ثانية وذلك إن لم تكن شحنة gaine محمية بواسطة غلاف معدني (فمثلاً كانت gaines الإنكليزية السابق مصنوعة من TNT موجود في silkbag . تقلل المنتجات الزيتية من قدرات الصاعق لـ gaine .

إن الخطوة الأولى من التنقية هي الغسل الكامل لـ TNT بالماء الساخن في صهاريج غسل أو بواسطة الاستحلاب .

آ . التنقية بواسطة التبلور :

في الماضي كان TNT الخالي من الحموض ينقى بواسطة التبلور . وكان يستخدم لهذا الغرض 95 % من الكحول وبما أن الكحول ليس مذيباً جيداً لـ TNT ، فقد كان من المألوف في العديد من البلدان إضافة كمية معينة من البنزين (مثل نسبة 5 %) كما في ألمانيا قبل الحرب العالمية الثانية . وفي بلدان أخرى كان يضاف التولوين . وبما أن أبخرة البنزين والتولوين تكون سامة أكثر من أبخرة الكحول ، فإنه في بعض مصانع الاتحاد السوفيتي سابقاً كان يستخدم الكحول لوحده من أجل التبلور . وقد اقترح العديد من المذيبات الأخرى من أجل بلورة TNT مثل : رباعي كلور الكربون (في الولايات المتحدة الأمريكية خلال الحرب العالمية الأولى) ، البنزين ، أورثو نترو تولوين . والطريقة الأكثر عصرية وحداثة تتألف من بلورة TNT من حمض النتريك (انظر أدناه تحت عنوان الطريقة المستمرة للبلورة) .

مع نشوب الحرب العالمية الأولى ، أجبر تخزين الكحول المصانع الألمانية على التخلي عن طريقة البلورة وجعل التنقية مقتصرة إما على غسل كامل وشامل بالماء الساخن أو على التبلور بواسطة إذابة TNT في حمض الكبريت المركز ويتبع بترسيب بالماء (طريقة Vender) . ويجب ضبط الترسب بواسطة إضافة كمية كافية ووافية من الماء من أجل السماح للمشتقات المنيترة الدنيا . والمشتقات غير المتماثلة لـ TNT أن تبقى في المحلول .

بعد الحرب لم تستمر عملية التنقية بواسطة التبلور وذلك لوجود التنقية بواسطة سلفيت الصوديوم . إن السبب الكامن وراء تحريم ومنع استخدام الكحول من أجل البلورة يعزى لخطر الإطلاق عند معالجة كمية كبيرة من هذه المذيب الطيار والقابل للاشتعال .

وقد أخذ هذا الأمر بعين الاعتبار عند حصول الانفجار في وحدة تجفيف TNT في مصنع Allendroff من Schönebeck في عام 1909 .

إن السبب لذلك الانفجار الخطير والذي يدمر كل من البناء البلوري والبناء التجفيفي هو النار التي سببها اشتعال المزيج من بخار الكحول والهواء . ومن المرغوب فيه أن تبدأ النار بالاشتعال في الطارد المركزي حيث ينفصل TNT عن المذيب بعد التبلور .

إن تبلور TNT من المحلول الكحولي كان السبب في العديد من الحرائق ولذلك عند تطوير السلفنة تم تبنيها والأخذ بها بسهولة .

على الرغم من استخدام طريقة تنقية TNT بواسطة سلفيت الصوديوم بشكل واسع وخاصة بعد الحرب العالمية الأولى إلا أن عدداً من المصانع استمرت باستخدام طريقة التبلور باستخدام مذيبات أخرى مثل التولوين والذي استخدم مباشرة بعد التبلور من أجل النيترة . وفي الولايات المتحدة الأمريكية ثم استخدام طريقة تنقية TNT بواسطة الغسل بالزايلين (بعد Clift و Fedoroff) تعتمد هذه الطريقة على وجهة نظر تقول أن أيسومرات α ثلاثي نترو التولوين تتوضع بشكل أساسي على سطح حبيبات TNT الصلب .

ومن أجل التنقية والتكرير ، يستخدم TNT مع الزايلين على البارد ، ومن ثم يرشح الأخير فوق مرشح خوائي . تكرر العملية بكمية أصغر من الزايلين ، ويمرر المزيج ثانية عبر مرشح ويزال بقية الزايلين بواسطة الضغط إلى محتوى يقدر بـ 3–4 % . وأخيراً يجفف المنتج تحت الضغط وعند درجة حرارة تصل إلى 60°م . يرسل بعدها الزايلين الناتج عن عملية الغسل إلى التقطير . أما البقايا المتخلفة وراء المذيب – الكحول (في عملية التبلور المبكرة) أو الزايلين (الناتج عن تنقية الغسل) فإنها تقطر ، وهي عبارة عن مادة شبه صلبة مؤلفة من α ثلاثي نترو التولوين ، أيسومرته ، ثاني نترو التولوين ومركبات نترو أخرى وكلها موجودة كشوائب في TNT والمزيج المعروف باسم زيت TNT عادة ينصهر ضمن معدل درجة حرارة معين فمثلاً بدءاً من درجة حرارة الغرفة إلى 60°م . وقد يستخدم كمكون لمتفجرات نترات الأمونيوم من أجل الاستخدام في صناعة التعدين

. إن عملية الاستحلاب أو الارتشاح هي عبارة عن عملية تنقية معدلة بواسطة التبلور . وتطبق في الوقت الحالي من أجل تنقية وتكرير TNT من الدرجة الثالثة ولاسترداد الشوائب الموجودة في TNT من أجل الاستخدام كزيت TNT في عملية تحضير التراكيب الانفجارية . قد تتم العملية بطريقتين :

في واحدة من هذه الطرق ، تتم بعثرة TNT فوق أحواض مسطحة إنحدارية كما في الشكل 79 . وتوضع في حجرة مسخنة إلى الدرجة 60°م . بعد مرور بضع ساعات تتجمع الشوائب ذات الانصهار المنخفض والمتدني كزيت والذي يجمع في وعاء خاص موضوع في أسفل الأحواض . وهناك أيضاً طريقة أخرى مؤلفة من صهر TNT في أوعية مائلة مسخنة بواسطة البخار أو الماء الساخن والتي تترك بعدئذ في حالة راحة ضمن درجة حرارة الغرفة أو أعلى بقليل (مثل 30°م) وذلك من أجل التبلور البطيء . ضمن مثل هذه الشروط والظروف تتشكل بلورات كبيرة من TNT مغمورة في مزيج زيتي مؤلف من مركبات نترو أخرى . يبعد ويزال الأخير بواسطة تكسر المواد الصلبة وقلب الوعاء بحيث يمكن للزيت أن يخرج ويندلق منه .

يستخدم المنتج الزيتي كمكون لمتفجرات تعدين الفحم بما يسمى بـ TNT السائل . تؤلف المادة كذلك المزيج السائل لمركبات النترو مشكلة بذلك البقايا بعد تقطر الكحول (أو أي مذيب آخر) والمستخدمة من أجل بلورة TNT .

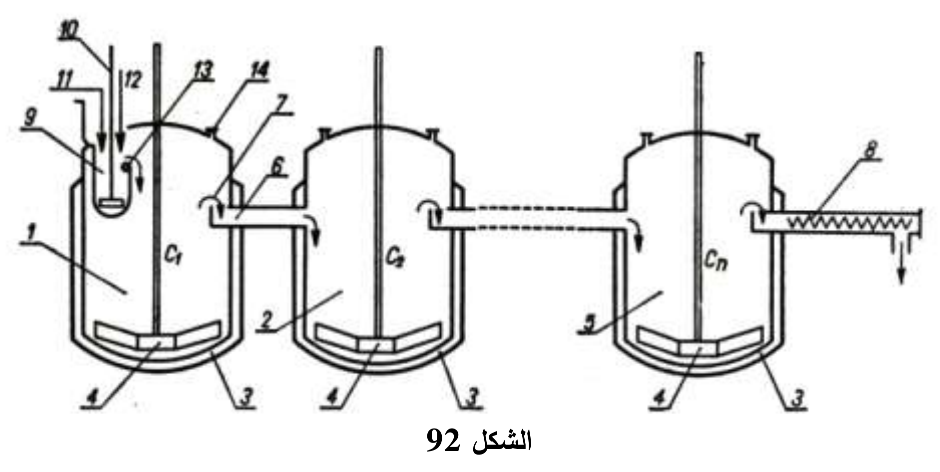
وفي الطريقة الروسية المبكرة (Belenkii) كان يغسل TNT الخام والمحبب بالماء الساخن في صهاريج خشبية مبطنة بالرصاص الصفحي ومزودة بأداة تكوّن الفقاقيع الهوائية .

ومن أجل دفعة مقدرة بـ 1000 كغ من TNT تستخدم كمية 1000 لتر من الماء . يصبح الماء في حالة غليان بواسطة التسخين المباشر بالبخار (1 – 2 ساعة) . بعد الغليان لمدة 5 دقائق يتوقف التسخين والمزج الهوائي ويسمح لـ TNT أن يستقر ويهدأ في القاع .

بعد مرور 10−15 دقيقة يفصل الماء بواسطة الصفق وتكرر هذه العملية من 6−8 مرات مع نسب جديدة من الماء العذب وذلك حتى تهبط حموضة TNT إلى 0.02 % (المحسوبة على أساس H_2SO_4) تستغرق عملية الغسل حوالي 7ساعات .

إن استخدام الصهاريج المبطنة بالرصاص من أجل عمليتي الغسل الأوليتين وصهريج خشبي من أجل عمليات الغسل المتبقية والتالية قد أثبت فائدته .

اخترع Norell طريقة مستمرة للتبلور TNT من حمض النتريك . إن الرسم البياني لهذه الطريقة معطى في الشكل 92 ، وذلك حسب براءة الاختراع الممنوحة لـ A.B.Bofors .



الشكل 92

تزود أحواض التبلور (1) − (5) بأغلفة تسخين (3) ومحراك (4) . تتصل الأحواض من خلال التدفق (7) الأنابيب . ولجهاز البلورة الأخير المخرج (8) المزود بناقل ذو نموذج لولبي وذلك لإبعاد مزيج شبه صلب من بلورات TNT مع السائل الأم .

يكون الحوض الأول مزوداً بجهاز بلورة مسبق (9) ومحراك (1) حيث يقدم TNT المصهور (11) والمذيب (12) (أي حمض النتريك) إلى جهاز البلورة المسبق الذي يذاب فيه مادة TNT . يجري المحلول إلى المبلور (1) عبر شبكة تدفق وجريان (13) . حيث تسحب الشوائب الميكانيكية بواسطة الشبكة .

إن سطوح أجهزة التبلور تكون مزودة بفجوات وفتحات (14) . يسخن الحوض (1) ، ويبرد الحوض (2) وهنا يبدأ التبلور وينتهي في الحوض (5) .

ب . سلفنة وتجفيف TNT :

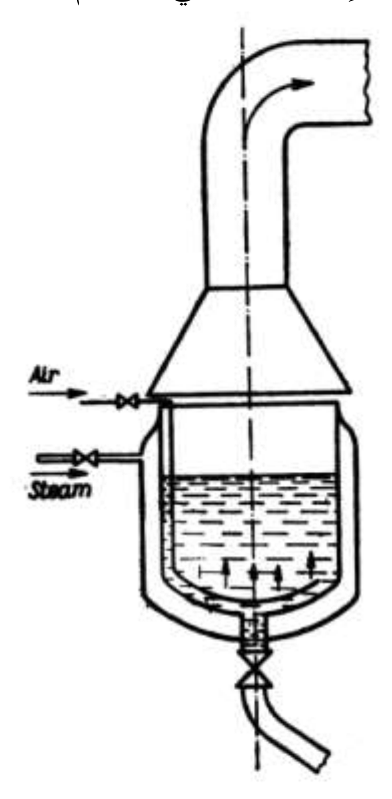
هناك طرق متعددة من أجل تنقية TNT بسلفيت الصوديوم ونذكر منها :

الطريقة الفرنسية :

في الطريقة الفرنسية يمزج TNT المطحون مع 7.5 % من محلول Na_2SO_3 في درجة حرارة الغرفة لمدة 2ساعة . تتم العملية في أحواض خشبية بارتفاع 1.3م وبقطر 1.3م (الشكل 98) . وذلك باستخدام 750 كغ من مادة TNT و750 يتر من المحلول بنفس الوقت . بعدها يصرف المزيج في الحوض إلى مرشح خوائي حيث يرشح TNT ويغسل بالماء أربعة مرات ويرسل إلى المجفف . ومن أجل التجفيف ، يشحن وعاء حديدي ذو بناء وتركيب مشابه لتركيب جهاز النيترة بـ TNT (2250 كغ) تُصهر مادة TNT بإمرار البخار عبر الغلاف الخاص بوعاء التجفيف ، وبعدها يمرر هواء جاف من القاع عبر المنتج المنصهر . يغطى الوعاء بغطاء مزود بأنبوب تنفيس يمكن من خلاله أن تتسرب الرطوبة (الشكل 93) ومبدئياً ، يحتفظ بدرجة الحرارة عند 90°م وكلما اتجهنا نحو نهاية التفاعل ترتفع درجة الحرارة إلى 105°م ومن ثم ندع بقية الرطوبة تتسرب . تتقشر بشكل لاحق المادة TNT المنصهرة والجافة . والقيام بهذه العملية يتطلب استعمال اسطوانة (برميل) من دوّار من الفولاذ (1) ويبرد بواسطة الماء القادم من الداخل .

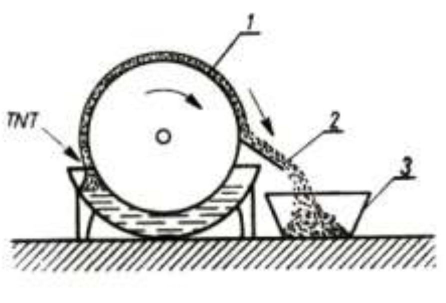
ينغمس الجزء الأدنى من البرميل في TNT المصهور وتبلغ درجة الحرارة عندئذ 80°م (الشكل 94) . ويؤدي السطح المبرّد من البرميل إلى تصلب TNT عليها وتستعمل سكينة من البرونز (2) لقشر الطبقة منت TNT على شكل قشور ناعمة ودقيقة والتي تسقط في قادوس (3) إن TNT المقشور هو الشكل والصيغة

الأكثر ملاءمة من أجل النقل ، التخزين والاستخدام اللاحق . ولذلك فهي الصيغة الأكثر استخداماً وبالتبادل فإن TNT النقي يستخدم أحياناً على

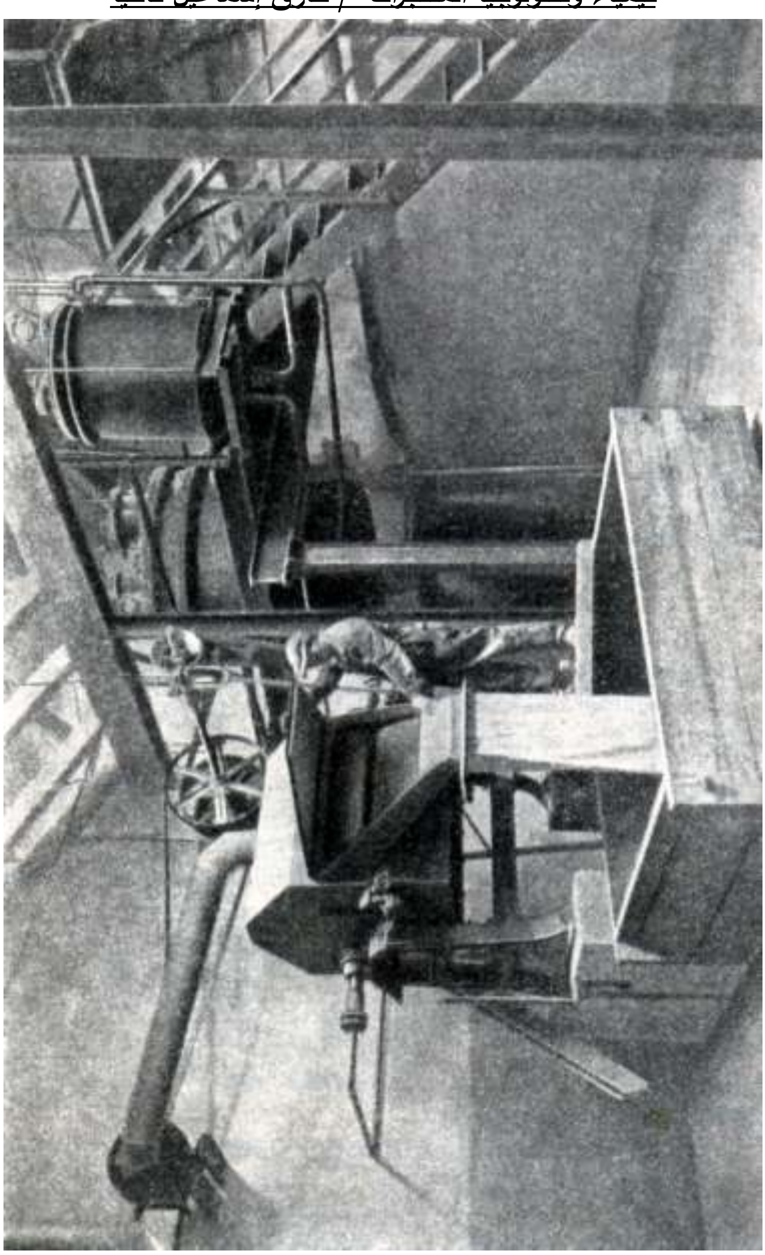


الشكل 93

شكل حبيبات يستحصل عليها بواسطة التحبب في الماء . ولهذا الغرض فقد يستخدم البناء والتركيب الموجود في ص364 الذي يحقن بتيار من TNT المصهور تحت الضغط والذي يصطدم بتيارين من الماء البارد عند نقطة اتصالهم وتماسهم (الشكل 84) تسقط حبيبات TNT مع الماء في الصهريج وتنقل إلى طارد مركزي أو إلى مرشح خوائي .



الشكل 94



الشكل 95

ولإبعاد الماء ، يجفف المنتج في نفق أو مجفف مسطح عند الدرجة 50 – 60°م أي في درجة حرارة دون درجة انصهاره .

يحتوي الماء والسوائل الناتجة عن عملية الغسل وسلفنة TNT على بعض TNT المذاب والمعلق على حد سواء . ومن أجل تلقي الأخير ، ينقل الماء

وسائل الغسل إلى صهاريج "متاهة" مزودة بحواجز وعوارض تسد مرور TNT المستعلق والذي يستقر في القاع . وبهذه الطريقة قد تسترد كمية معينة من TNT ذو الدرجة المنخفضة والمتدنية .

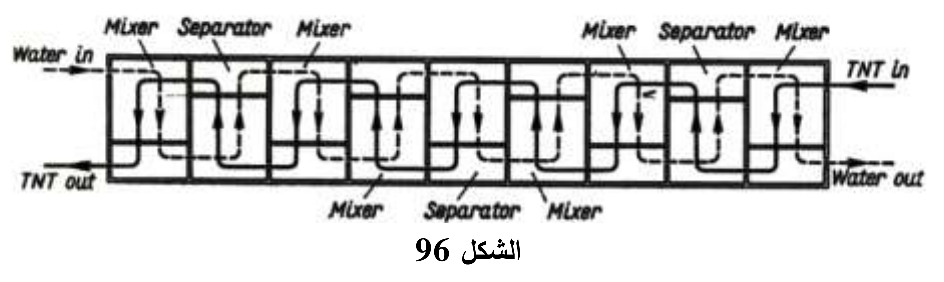
الطريقة البريطانية :

في الطريقة البريطانية ، يغسل TNT المحبب قبل أن تتم سلفنته إما على شكل دفعات (وهي عملية لا تختلف عن الطريقة المذكورة أعلاه) أو بشكل مستمر ومتواصل .

تتألف وحدة الغسل المستمر (الشكل 96) من حوض مستطيل بطول 8م ، وعرض 1.4م وبارتفاع 1.3م . والحوض يكون مصنوعاً من أقسام من الحديد الصب متصلة مع بعضها البعض بلوالب لتشكل وحدة واحدة . وهو مقسم إلى أجزاء بواسطة الجدران العمودية وكل قسم يتألف من جزأين :

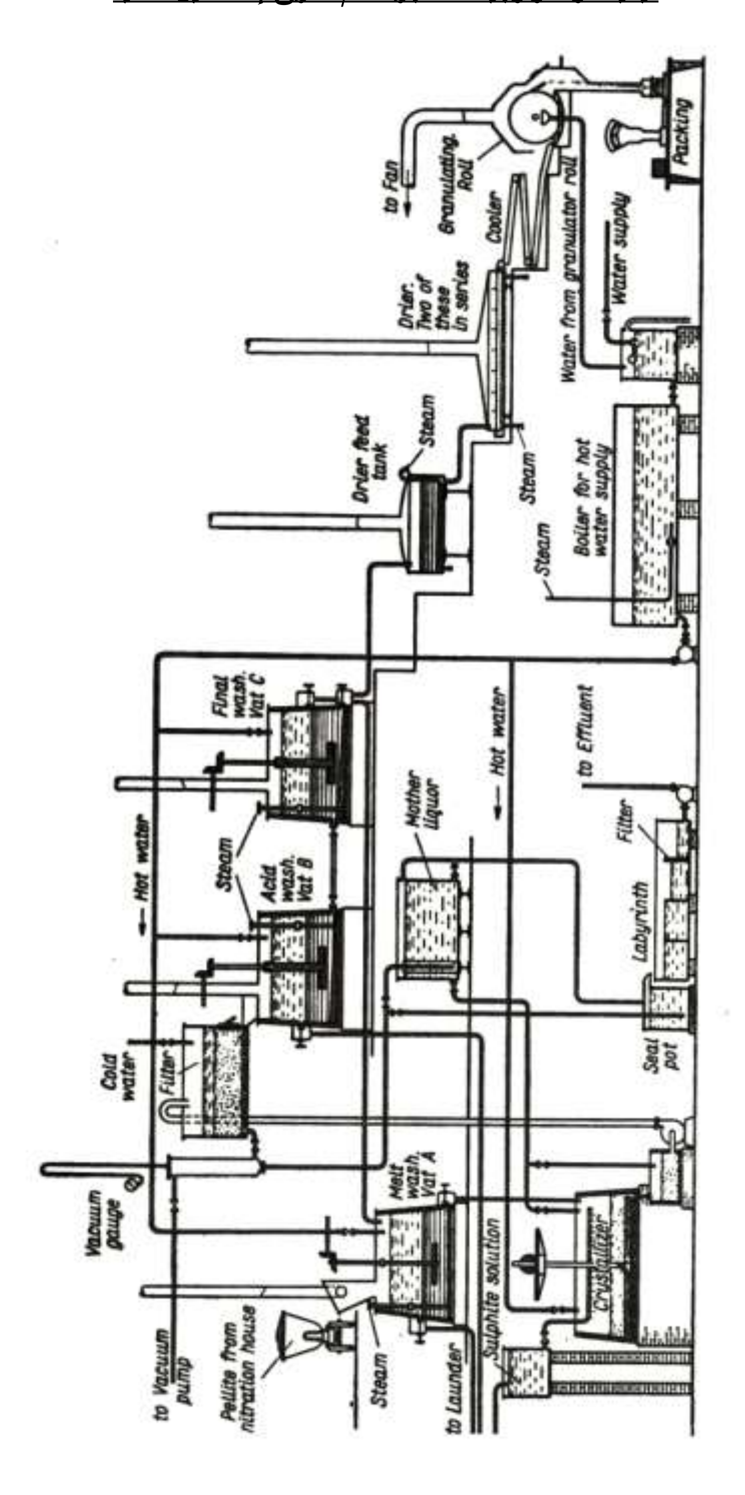
جزء كبير من أجل خلط TNT مع الماء (بواسطة خلاطات) وجزء أصغر من أجل فصل كلا الحالتين (فواصل) .

إن الجدران العمودية مزودة بفتحات للسماح لـ TNT المصهور والماء لأن يجري ويتدفق خلالها .



الشكل 96

وكل قطعة دائرية تكون كذلك مزودة بصفائح حديدية أفقية مثقبة ومخرّمة . والخلاطات تكون مزودة بمحراك ، يدور بسرعة عالية والذي يمكن أن يوجه محتويات الوحدة باتجاه الأعلى وباتجاه الأسفل . ويمكن التوصل من خلال الرسم البياني أن TNT المصهور الواجب غسله يجري على شكل تيارات


to Fan
Granulating Roll
Packing
Cooler
Drier: Two of these in series
Water from granulator roll
Water supply
Drier feed tank
Steam
Boiler for hot water supply
Final wash. Vat C
Hot water
to Effluent
Acid wash. Vat B
Mother liquor
Filter
Labyrinth
Seal pot
Cold water
Vacuum gauge
Melt wash. Vat A
Sulphite solution
Crystallizer
to Vacuum pump
Pellite from nitration house
to Launder

الشكل 97

مستمرة مقابل تيار من الماء الساخن . وفي الخلاطات يحدث استحلاب لـ TNT في الماء . بعد ذلك يمر المستحلب عبر فائض وطفح في أعلى أو قاع الخلاط (وذلك بالاعتماد على الاتجاه الذي يعطيه المحراك) إلى الفاصل ، حيث يتجمع TNT في القاع ويجري إلى الخلاط المجاور بواسطة مخرج قريب من القاع .

يرتفع الماء إلى أعلى الفاصل ويمر على شكل تيار مستمر عبر فائض وطفح إلى خلاط آخر . وبواسطة التسخين البخاري المباشر ، يحتفظ بدرجة الحرارة عند 80 – 100°م في الحوض المسطح . ويكون غطاء الأخير مزوداً بمسالك تهوية لتسريب الأبخرة . ومن أجل 1000 كغ من TNT تستخدم كمية 2500ليتر من الماء . ويصل المردود إلى 1.5 طن من TNT لكل ساعة . وبعد الغسل تهبط حموضة TNT إلى 0.1 – 0.2 % من H_2SO_4 وتتم عملية السلفنة في وحدة موضحة في الشكل 97 .

ويغسل TNT الخام والمحبب بالماء الساخن في حوض خشبي A مزود بمحراك يدور بسرعة 75دورة لكل دقيقة وبغطاء معدني صفحي موصول بأنبوب تنفيس وتهوية . يسخن المزيج بالبخار الذي يقدم عبر أنبوب من الحديد – السيليكون تهبط حموضة TNT بعد الغسل إلى مادون 0.1 % من H_2SO_4 . وعدد مرات عمليات الغسل يعتمد على الحموضة المبدئية والأولية . ويتم تصريف TNT المصهور والمزال الحموضة إلى جهاز بلورة موضوع في الأسفل . يتألف المبلور من وعاء اسطواني خشبي بارتفاع 0.9م وقطر 2.8م ومزود بمحراك خشبي .

من أجل البلورة يدخل TNT المصهور من الوعاء (A) إلى المبلور المملوء بالماء والمسخن إلى الدرجة 90 – 100°م . إن نسبة الماء إلى نسبة TNT يجب أن تكون 1:1 حجماً . ويسمح لمحتويات المبلور أن تبرد .

وعند حوالي الدرجة 75°م يبدأ TNT بالتبلور . وبعد أن تهبط درجة الحرارة إلى الدرجة 50°م (وفي الساعة الرابعة من الزمن المحدد يبدأ تحميل المبلور) .

يضاف محلول سلفيت الصوديوم ويسمح للمزيج أن يتفاعل لمدة نصف ساعة في درجة حرارة تبلغ 40–45°م . يبلغ تركيز Na_2SO_3 في المبلور من 3–4% ووزن Na_2SO_3 يصل إلى 3.5 – 4 % من وزن TNT . إن مصممي ومبتكري هذه الطريقة يعتقدون أن البلورات المتناسقة والدقيقة المتشكلة في المبلور تكون مناسبة وملاءمة لعملية السلفنة .

ويضخ معلق البلورات في محلول سلفيت الصوديوم باتجاه الأعلى بواسطة مضخة دوارة إلى مرشح خوائي وذلك عبر صهريج صغير يخفف فيه المعلق بالماء . وبعد أن ينفصل TNT عن السائل يغسل بالماء البارد حتى يختفي اللون الزهري ، الذي ينتج خلال عملية السلفنة .

يجب أن تُعطى صفيحة مرشح الألمنيوم في حوض المرشح بقماش كتاني ، والذي يغطى بدوره بطبقة من TNT النقي والمحبب . بعد السلفنة والغسل ينقل TNT إلى الصهريج B الحاوي على الماء المحمَّض بحمض الكبريت (ما يفوق 0.1 %) . وهنا يتحرر TNT من أية كميات ضئيلة من سلفيت الصوديوم القاعدي (الأساسي) . ينقل بعدئذ TNT المصهور ، المحمَّض إلى الصهريج C من أجل الغسل النهائي بالماء النقي والساخن . وتكرر عملية الغسل عدة مرات وذلك حتى يصبح ماء الغسل معتدلاً . يجمع محلول من سلفيت الصوديوم الناتج عن ترشيح TNT في صهريج متوسط والذي يوجه جزء منه خلفاً من أجل السلفنة وجزء منه يوجه إلى صهريج الاستقرار (متاهة) . وهناك تستقر كمية معينة من ملاط TNT وقد يستخدم كـ TNT من الدرجة الثالثة .

ينقل بعدئذ TNT المغسول إلى صهريج حيث يحتفظ به بحالة مصهورة ومن هناك يصب عبر شبكة سلكية برونزية (من أجل احتجاز أي شوائب) على شكل طبقة رقيقة على صينية من أجل التجفيف تسخن الصينية بخارياً من أجل حفظ TNT في درجة حرارة تبلغ 105 – 115°م . وبسبب درجة الحرارة هذه والطبقة الرقيقة من المنتج ، يستغرق التجفيف فقط وقتاً قصيراً . يسمح لـ TNT الساخن

والخالي من الرطوبة أن يجري بواسطة مزراب (والذي يبرد فيه إلى حوالي 98°م) إلى أداة التقشير .

إن كل من الاسطوانة وسكينة أداة التقشير تكونان مصنوعة من البرونز ويبلغ قطر الاسطوانة 60 سم وتدور بسرعة حوالي 4.5 دورة لكل ثانية (الشكل 94) . تسخن كل الأنابيب المعدة من أجل نقل TNT المصهور بواسطة البخار المتوضع أسفل أنابيب TNT .

الطريقة الألمانية :

في الطريقة الألمانية المطبقة في مصنع Krümmel ، يغسل TNT الحمضي الخام ، بعد أن يغسل ليحرر من حمض نتروزيل سلفوريك عدة مرات بالماء في درجة حرارة تقدر بـ 90°م في أحواض غسيل قرميدية مبطنة بالرصاص الصفحي أو في صهاريج من الستانلس ستيل . تتبع عملية التحميض أخيراً بعملية تعديل بمحلول $NaHCO_3$ وبتركيز يبلغ حوالي 1% . والمنتج المستحصل عليه في هذه المرحلة له نقطة تجمد تصل إلى 78.8–78.3 °م .

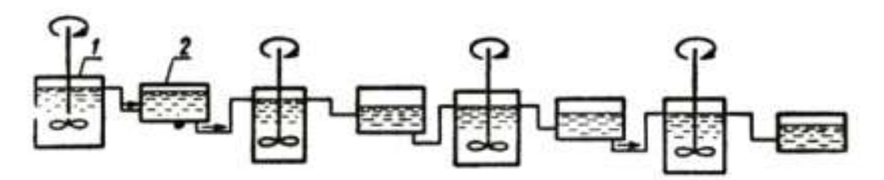
ومن أجل تنقية أخرى وإضافية يدخل TNT المصهور والماء الساخن بأحجام متساوية في صهريج من حديد الصب بسعة 15م^3 حيث يستحلب TNT بواسطة التحريك الشديد . يبرد المستحلب إلى الدرجة 74–76°م ويعالج بـ 25% من محلول سلفيت الصوديوم المستخدم بهذه النسبة من أجل الحصول على تركيز نهائي لسلفيت الصوديوم في مزيج تبلغ نسبته 2.5% . وخلال عملية السلفنة تدخل نسبة 5–6% من مركبات ثلاثي النترو و0.2–0.3% من رباعي نترو ميثان المحسوبة على أساس TNT) إلى داخل المحلول .

وبعد مرور نصف ساعة يتوقف المحراك وينفصل المحلول بواسطة الصفق ويغسل TNT المتخلف بالماء ثانية عند الدرجة 85–90°م . وإنُ غب بـ TNT ذو نقاوة عالية (بدرجة إنصهار 80.6°م) فإنه تتم معالجته بالكبريتيت مرة أخرى بنسبة 0.5 % من محلول سلفيت الصوديوم . يجفف بعدها TNT المغسول

بشكل هوائي في صهريج مسخن مائياً بسعة 15م^3 في الدرجة 85−90°م . وعند هذه المرحلة من التصنيع تؤخذ العينات من أجل تحديد نقطة التجمد للمنتج . وأخيراً يقشر TNT الجاف على اسطوانة فولاذية بواسطة سكين من البرونز .

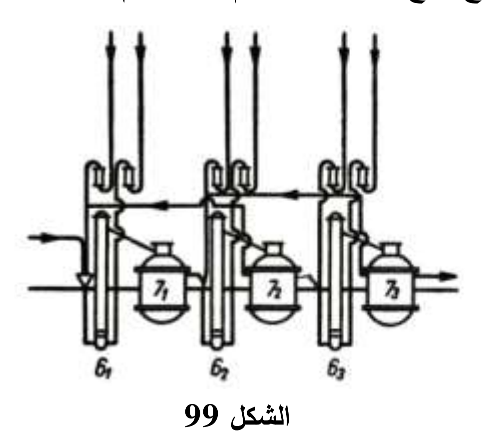
الطرق المستمرة :

تم تطبيق طريقة الغسل المستمرة بسلفيت الصوديوم في Schlebusch (الشكل 98) . تتألف وحدة التنقية من أربعة صهاريج تنقية (1) وأربعة فواصل (2) وكما في وحدة النيترة ، ترتب الأوعية بشكل تسلسلي وتعاقبي .



الشكل 98

يخصص صهريج الغسل الأول من أجل غسل TNT بالماء ، والصهريج الآخر الغسل بسلفيت الصوديوم والصهريجين الأخيرين ثانية من أجل الغسل بالماء . وكل صهريج يبلغ ارتفاعه 0.5 م و 0.8 م .



الشكل 99

إن طريقة Meissner المستمرة من أجل غسل نترو تولوين ، والمستخدمة كذلك من أجل TNT (الشكل 99) تنتمي إلى طريقة التيار المستمر والطريقة

المتحدة المحور . إن كمية الماء المستخدمة يجب أن تكون صغيرة قدر الإمكان وبهذا ، تقل الخسارات من نترو تولوين غل أدنى حد .

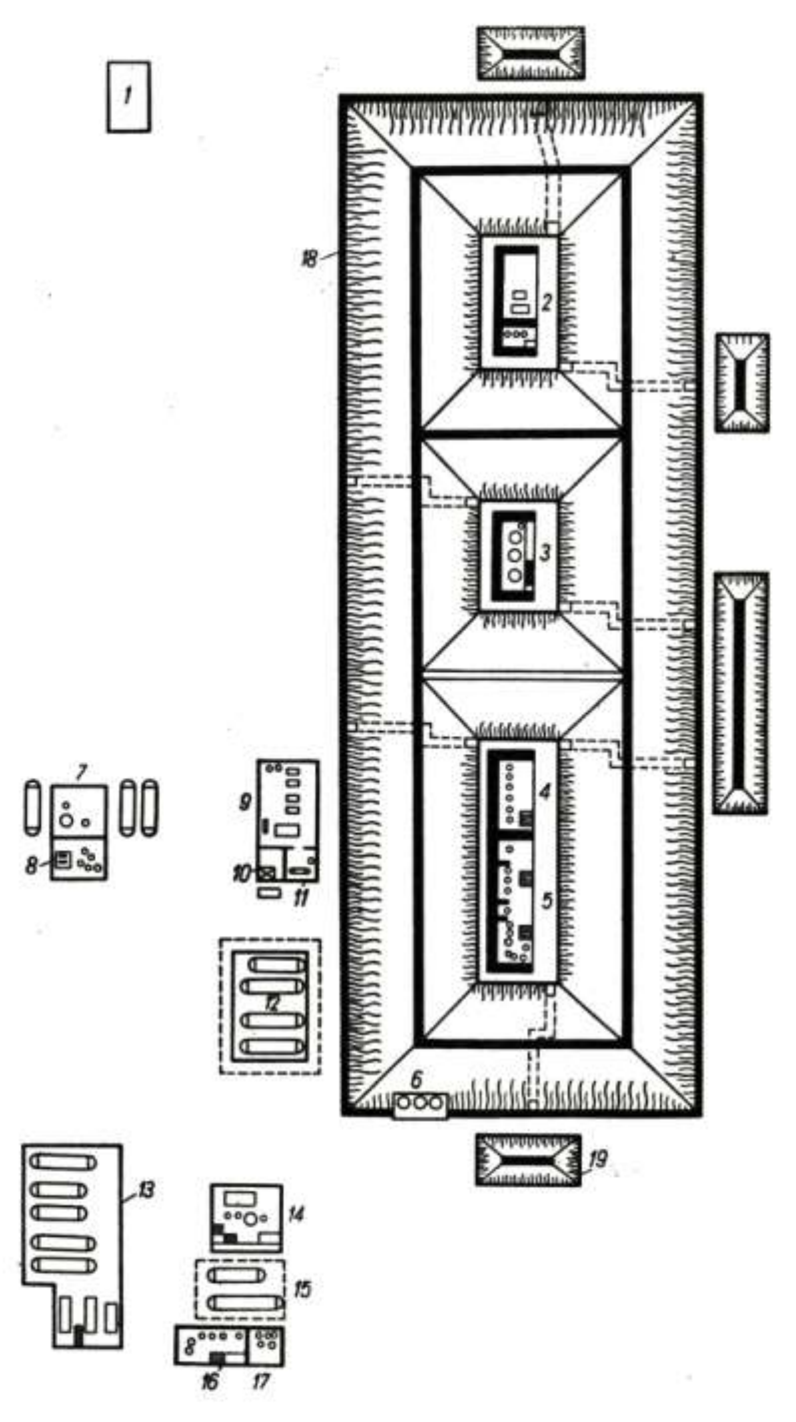
ويجري مركب النترو المنفصل عن الحمض في الفاصل (4) انظر الرسم البياني في الشكل (87) إلى عمود الغسل (6_1) الملقم بالماء العذب يجري مزيج من مركب النترو والماء في أعلى العمود إلى الفاصل (7_1) حيث ينفصل مركب النترو عن فضلات غسل الحمض . والمواد المغسولة (لكونها الطبقة العليا في الفاصل) تصرف (تجفف) ، بينما يجري مركب النترو إلى العمود التالي (6_2) الملقم بالماء من الفاصل الثالث (7_3) . يُضاف وزن محسوب من القلوي إلى العمود (6_2) من أجل تعديل أي نسبة حمض موجودة . والمزيج المعدل من مركب النترو وماء الغسل يجري في أعلى العمود (6_2) إلى الفاصل (7_2) والماء المنفصل عن مركب النترو يجفف بينما ينقل مركب النترو إلى العمود (6_3) وعندها يجري (يفيض) إلى الفاصل (7_3) . يمرر مركب النترو من الفاصل الثالث إلى مرحلة نيترة إضافية أخرى أو إلى مجفف بينما يساق الماء إلى العمود (6_2) .

تكون المعدات مصنوعة من الستانلس ستيل والأجزاء التي تحتوي على سوائل قلوية أو معتدلة قد يكون مصنوعاً من الفولاذ الكربوني . وتجهز أعمدة الغسل في الأسفل بمحقنة هوائية من أجل استحلاب مركبات النترو في الماء . ولتجنب أية أخطار فإن المعمل لا يجهز بأية محراك ميكانيكي .

ولإبعاد أي حمض موجود ، يغسل TNT بالماء ويعدّل بمحلول من كربونات الصوديوم الحامضية ، بعد ذلك بمحلول من سلفيت الصوديوم وأخيراً يغسل عدة مرات بالماء .

ثامناً . رسم مشروع بناء لصناعة الـ T.N.T المستمرة :

ونورد فيما يلي رسماً بيانياً منهجياً لمعمل أو وحدة تصنيع TNT المستمرة وذلك كما هو موضح في الشكل 100



الشكل 100

ونشير فيما يلي لأبنية هذه الوحدة :

1 – قسم التعبئة والتغليف .

2 – التحبيب .

3 – غسل السلفيت وتجفيف TNT .

4 – غسل TNT .

5 – نيترة نترو تولوين إلى ثاني وثلاثي نترو التولوين .

6 – الامتصاص .

7 – تركيز حمض الكبريت .

8 – تركيز حمض النتريك .

9 – تحضير محاليل الغسل .

10 – حجرة الضاغط .

11 – حجرة المرجل .

12 – صهاريج تخزين الحمض لثاني وثلاثي نترو تولوين .

13 – صهريج تخزين الحمض لأحادي النيترة .

14 – وحدة تقطير وفصل أحادي نترو تولوين .

15 – التولوين وصهاريج فصل أحادي نترو التولوين .

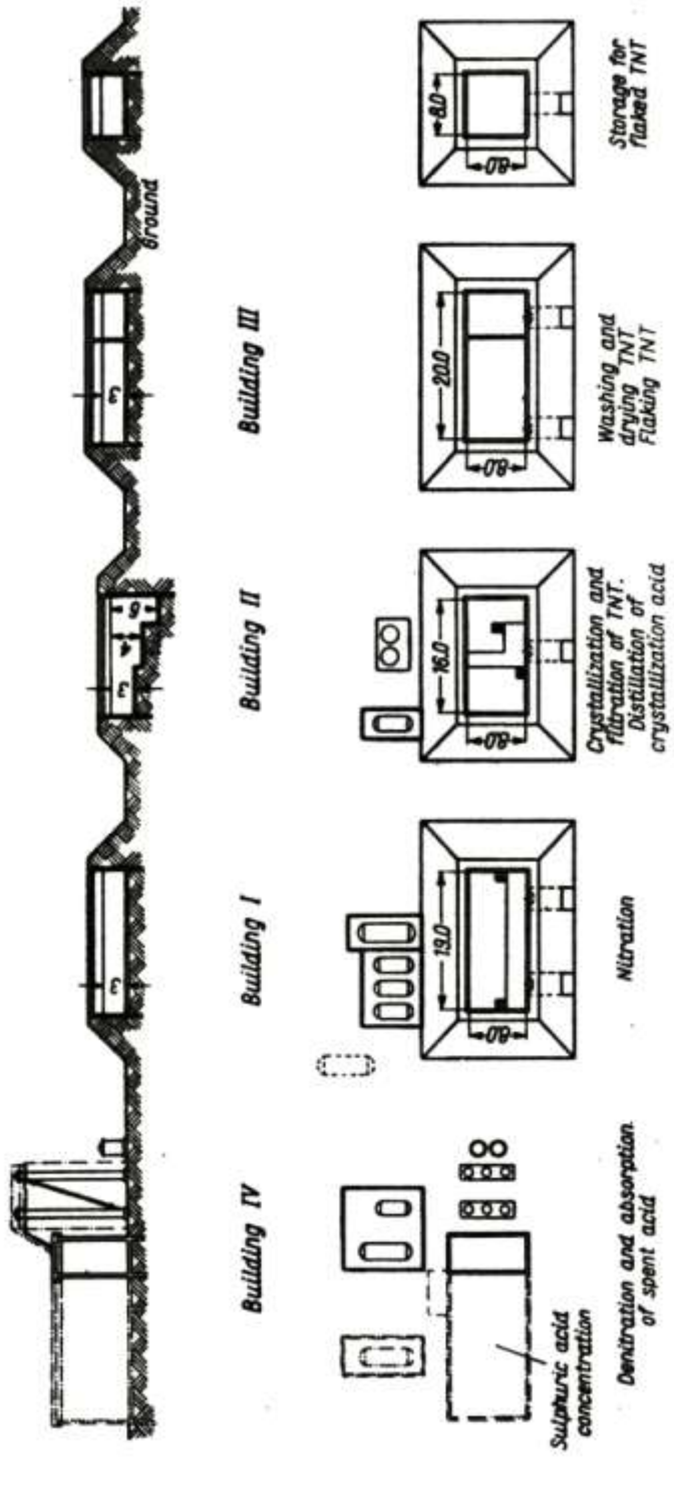
16 – وحدة النيترة الأحادية .

17 – وحدة غسل أحادي نترو التولوين .

18 – تدابير وقائية للسلامة .

19 – جدران أمان من أجل حماية وصيانة الممرات .

وهناك رسم بياني آخر لوحدة تعمل حسب نظام A.B.Bofors وهي موضحة في الشكل 101 .


Ground
Building III
Building II
Building I
Building IV
Storage for flaked TNT
Washing and drying TNT
Flaking TNT
Crystallization and filtration of TNT.
Distillation of crystallization acid
Nitration
Denitration and absorption of spent acid
Sulphuric acid concentration
8.0
20.0
16.0
19.0

الشكل 101

تاسعاً . معادلة سوائل السلفنة والاستفادة منها :

تحتوي سوائل السلفنة على حموض ثاني نترو تولوين سلفونيك بكمية تصل إلى حوالي 4% من TNT المنتج . وفي فترة التصنيع الكثيف لـ TNT قد يكون لهذا أهمية ملحوظة من وجهة نظر اقتصادية . وهذا هو السبب وراء وجود مشكلة كيفية استخدام المركبات العضوية الحاوية على سوائل سلفنة .

وقد وجد Batik أن التحميض لسوائل السلفنة بحمض غير عضوي يؤدي إلى تشكل $NaHSO_3$ والذي يختزل النيترو nitro إلى مجموعة أمينو . ولوجود $NaNO_2$ تحدث عملية ديأزة ويترسب ملح ديازونيوم الأحمر :

CH_3
O_2N
SO_3H
$N{\equiv}N^+SO_4H^-$

قد يستفاد من المركب من أجل الحصول على تفاعلات أخرى مثلاً كأن يستخدم في صناعة الأصبغة .

تذكر البيانات التقنية البريطانية أمراً هاماً حول الاستفادة من سوائل السلفنة . وحسب رأي هذه البيانات ، فإنه كانت هناك محاولات في بريطانيا خلال الحرب العالمية الأولى من أجل الاستفادة من فاعلية مجموعة السلفو في موقع أورثو وبارا بالنسبة لمجموعات النترو .

وبالمفاعلة مع ميثيل أمين ، تم الحصول على N- ميثيل ثاني نترو تولويدين (I و II) والذي عندما تمت نترجته مرة أخرى قد أعطى "ميثيل نيتريل" .

وكل الطرق التي ذكرت سابقاً أثبتت عدم فعاليتها :

CH_3 ، NO_2 ، SO_3H ، NO_2 —(NH_2CH_3)→ CH_3 ، NO_2 ، $NHCH_3$ ، NO_2 —(HNO_3)→

CH_3 ، O_2N ، SO_3Na ، NO_2 —(NH_2CH_3)→ CH_3 ، O_2N ، $NHCH_3$ ، NO_2 —(HNO_3)→

CH_3 ، O_2N ، NO_2 ، $N(CH_3)NO_2$ ، NO_2

وقد اقترح كل من Gornall و R.Robinson بضرورة اختزال سلفيت ثاني نترو تولوين الصوديوم مثل ملح الصوديوم لـ 2،4 ثاني نترو تولوين –3حمض سلفونيك من أجل الحصول على m تولوين ثاني الأمين 3–حمض سلفونك الذي يمكن أن مادة متوسطة تسهم في الحصول على أصبغة الأزو . كما أن أكسدة 3حمض سلفونيك –2،4 ثاني نترو التولوين الصوديوم مع برمنغات البوتاسيوم في وسط قلوي يعطي 3–حمض سلفوبنزويك 2–4ثاني النترو وكذلك مادة وسيطة من أجل أصبغة الآزو .

عاشراً . الماء العادم (المياه المنهكة) :

إن مشكلة تعديل الماء المنهك الناتج عن تصنيع TNT وإمكانية الاستفادة من حموض ثاني نترو تولوين سلفونيك الموجود فيه قد اكتسبت اهتماماً ملحوظاً خلال الحرب العالمية الثانية وذلك بسبب المردود الضخم والعالي من TNT . وفي ألمانيا وحدها بلغ الإنتاج من TNT حوالي 20.000 طن شهرياً بينما كان خلال الحرب العالمية الأولى حوالي 3000 طن شهرياً .

إن مثل هذا المردود العالي يشتمل على استخدام كميات ضخمة من الماء . وبالنسبة لـ Kratz فقد استخدم من أجل إنتاج TNT يقدر بحوالي 4000 طن شهرياً ، حوالي 40.000 م^3 من الماء يومياً .

وقد استخدم معظم هذه الكمية من أجل التبريد ، بينما تصل الكمية من الماء المنهك الحاوي على مركبات النترو والحموض إلى 5000 – 6000 م^3 . ويعتقد Kratz أن هذا الاستهلاك للمياه يعد عالياً وقد سببه الإنتاج السريع الوتيرة وقد قام Kratz بتصنيف المياه "الحمضية" حسب أصلها حسب ما يلي : (الجدول 87) .

TABLE 87

Origin of water	Output m³/hr	Colour and appearance	Acid content	Colour after purification with lime milk
Process water	50	brick-red turbid	4 g/l. H_2SO_4 2 g/l. HNO_3	dark red
Condensed water from concentration of sulphuric acid	100	almost colourless, clear	2 g/l. H_2SO_4 0.3 g/l. SO_2	pale pink
Wash water	80	from light to dark brown from clear to turbid, with suspension	5 g/l. H_2SO_4 2 g/l. HNO_3 (changeable)	dark red

إن القنوات المخصصة لتفريغ الماء المنهك يجب أن تكون على شكل مزراب مفتوحة أو أحواض مغلقة بشكل مرتخٍ وسائب ويجب أن تكون منشأة من القرميد المقاوم للحمض والمتصلة أو المربوطة بـ asplit (راتنج الفينوليك) .

يمثل إبعاد حموض ثاني نترو التولوين سلفونيك عن الماء المنهك مشكلة صعبة وذلك بسبب ذوبانيتها العالية إذ أنه من الصعب الامتصاص على مبادلات كرتونية أو مبادلات أنيونية أو الاستخلاص بفتاليت ثاني بوتيل . وقد يزال لون الماء بواسطة الكلورة إلا أن هذا الأمر يتطلب كميات كبيرة من الكلورين . والعمليات البيولوجية يمكن أن تؤدي إلى تخرب وفساد TNT ولكن تبقى حموض سلفونيك غير متأثرة . ولهذا السبب ، وحسب رأي Kratz فإن معظم الطرق

المستخدمة لإبعاد TNT أو أملاح حموض نترو سلفونيك عن الماء ببساطة بتقطير الماء وبعد ذلك تخريب البقايا والمخلفات غير الطيارة .

ولما أن هذه الطريقة مكلفة من حيث رأس المال وتكاليف التشغيل ، فقد اقترح Kartz طريقة لمعالجة الماء المنهك الناتج عن تصنيع وتحضير TNT وتتألف من التحريك بـ 5–10 % من لبن الكلس (الجير) .

يكون التفاعل مع هيدروكسيد الكالسيوم بطيئاً إلى حد ما ، لذا يجب الاستمرار بالتحريك والرج لبعض الوقت (5 – 15 دقيقة) وبعدها يسمح للمزيج أن يبقى في حالة راحة من أجل التنقية والترويق .

إن المعالجة بلبن الجير تعدل الحموض وتسبب ترسب للعديد من المركبات الملونة ومن بينها منتجات تفاعل ثلاثي نترو التولوين مع هيدروكسيد الكالسيوم إن الكمية المستهلكة من أكسيد الكالسيوم في العملية تبلغ 700 طن شهرياً وبمردود 4000 طن من TNT شهرياً .

حادي عشر . الأمن والسلامة في تصنيع TNT :

إن تحضير وتصنيع TNT واحد من أكثر العمليات أمناً في صناعة المتفجرات . إلا أن أي تجاهل لقوانين وأنظمة الأمن والسلامة يؤدي إلى آثار خطيرة . وبما أن عملية التصنيع تعتبر آمنة إلا أن الحقيقة التي لا يجب تجاوزها هي أن بعض العاملين القليلي الخبرة قد يهمل هذه القوانين . والأنظمة مما يترتب على ذلك عواقب كبيرة .

إن أكثر العمليات خطوة في تصنيع TNT هي عملية النيترة وخاصة النيترة الأحادية والثلاثية .

في النيترة الأحادية ، يكون الخطر بسبب التفاعل الخطر لهيدروكربون غير المتفاعل مع مزيج النيترة . وبسبب حقيقة أن مشتقات النترو للكريزول Cresol تتشكل في العملية مع نترو تولوين .

والمرحلة الأخيرة وهي النيترة تكون خطرة بسبب الشروط القاسية للتفاعل الذي يتطلب حموض مركزة ودرجة حرارة عالية . إن العملية المبكرة للنيترة والتي عندها تستخدم درجات حرارة 120°م ، كانت خطرة بشكل خاص . وإن لم يتحرر أحادي نترو التولوين من نترو كريزول ، فإن النيترة الثلاثية ما تزال خطرة وذلك بسبب الفاعلية العالية لنترو كريزول وبسبب قدرتها على الخضوع للأكسدة . وقد يكون تشكل أول أكسيد الكربون سبباً للانفجار في أثناء سير عملية النيترة) . قد يكون كذلك الحمض المنهك الناتج عن النيترة الثلاثية سبباً في العديد من الكوارث على الرغم من أنه أُعتبر آمناً عند التعامل معه .

ولعل المثال الهام الواجب ذكره في هذا السياق هو ما حدث في مصنع Reinsdorf في ألمانيا في عام 1935 ، حيث انساب الحمض المنهك الساخن باتجاه الأسفل إلى صهاريج حديدية مفتوحة حيث يرتفع ، بينما يبرد السائل ، مزيج من ثاني وثلاثي نترو التولوين إلى السطح . ومن حين لآخر كان يكشط وينقل إلى صهريج غسل حيث يغسل بالماء . وعند الكشط ، يُدك قفاز مطاطي ورف فوق حافة الصهريج مع بعض صوف القطن فوقه ، فسقط في الصهريج . تم التفاعل بين الحمض المنهك والمطاط وصوف القطن فحدث تفكك عنيف وبالتالي حدث حريق .

فشلت المحاولات في إطفاء الحريق وانفجرت في الحال مركبات النترو على سطح الحمض المنهك انتشر الانفجار والحريق وطال الصهاريج المجاورة ومن ثم مركبات النترو في صهريج الغسل وكنتيجة لذلك فإن كامل الوحدة المخصصة لاسترداد مركبات النترو قد دمرت تماماً . وبالإضافة لهذا فقد دمر الانفجار سطوح بعض الأبنية المجاورة ومن بينها أبنية التجفيف المتوضعة على بعد 660 م . تحطمت أجزاء من الصهريج جراء الانفجار ووقعت في واحد من المجففات وفجرت مادة TNT الموجودة فيها ، وفي صهريج آخر ، سببت الأجزاء المنفجرة اشتعال للحمولة . وانتشرت حرائق وانفجارات مماثلة في أبنية أخرى من مصنع

TNT وتفجر كذلك مصنع وحدة نترو جليسرين مجاورة وهذا الانفجار الهائل كلف خسارات مقدرة بـ 82 ضحيحة بالإضافة إلى إصابة 104 شخص إصابة خطيرة وإصابة 700 بإصابات خفيفة .

كذلك فإن الحوادث التي سببها الانفجار التلقائي لـ TNT النهائي معروفة ، ويمكن أن يُعزى بعضها لوجود كميات ضئيلة من أملاح ثلاثي نترو كريزول . وحوادث أخرى قد تسببها منتجات تفكك ثلاثي نترو التولوين تحت تأثير أشعة الشمس أو المركبات القلوية المستخدمة من أجل إزالة تحميض TNT . والحوادث الأخرى كانت بسبب الحساسية العالية لـ TNT المصهور للارتطام ولهذا يجب إعتبار تجفيف TNT عملية خطيرة جداً .

وهناك العديد من الأمثلة عن الانفجارات التي حدثت في المصانع الفرنسية ، وكمثال عنها نذكر الانفجار الذي حدث في مصنع st.chamas TNT في عام 1936 والذي تسبب بموت 53 شخص وقد أثبتت الفحوص أن الانفجار قد حدث بعد أن احترقت كمية 2000 كغ من TNT في صهريج التجفيف .

ومادة TNT قيد الحديث كانت قد استردت من الحمض المنهك الناتج عن النيترة الثلاثية (TNT اللدن) . ومن المعروف أن مثل هذا المنتج يحتوي على شوائب متعددة ، من بينها هناك أيسومرات α ثلاثي نيترو التولوين ، نترو كريزول ... إلخ . ويتم غسلها أولاً بالماء عند الدرجة 90°م وبـ 6 % من محلول كربونات الصوديوم وتغسل ثانية بالماء . ينجز التجفيف في الدرجة 85–90°م وذلك بإمرار الهواء لمدة 8ساعات . وفي الحالة المذكورة ، وبما أنه في مرحلة التجفيف TNT ما يزال يحتوي على بعض الحمض ، فإن تضاف كمية 7كغ من كربونات الصوديوم (أي 0.35 % بالنسبة لوزن TNT) . إلى الصهريج مع TNT الجاف الذي يحتوي فقط على كمية صغيرة جداً من الماء . وهذا يجب أن يؤدي إلى تشكل منتجات التفكك المطابقة لـ TNT والتي يسببها التفاعل مع القلويات .

ومن المحتمل بشكل عالي أن هذه المركبات هي أول من يشتعل بينما تنتشر ألسنة اللهب فوق كل المجفف .

ومن بين حوادث الانفجار العديدة التي حدثت في مصانع TNT الفرنسية والتي حدثت مابين عامي 1917–1918 كان ذلك الذي حدث في Neuville-sur Saone والذي سبب تدمير كامل المعمل وقد كان الانفجار بسبب تفكك منتجات تفاعل المعادن مثل الرصاص أو الحديد مع TNT ضمن الشروط والظروف التي ذكرها Kovache و Thibon . حيث تتفكك المنتجات بسهولة وتكون حساسة للإرتطام والاحتكاك وتتشكل في أجزاء متعددة من المعمل حيث يمكن أن يحدث تماس بين هذه المعادن و TNT وبوجود حمض النتريك المخفف ، في صهريج غسل TNT مثلاً وفي المحبب . كذلك وجدت مركبات مماثلة في جهاز النيترة حيث تعرض جزء من TNT ذو التماس المباشر مع المعادن لتأثير أبخرة حمض النتريك . وجدت مركبات مماثلة كذلك في صهريج السلفنة الحديدي . ويعتبر TNT قابلاً للاشتعال وعلى الرغم من ذلك فإن هذا يحدث تحت شروط وظروف خاصة بالتأثير والمفعول المطوّل للمادة المتوهجة .

ويصف Steele الحادث التالي في قسم amatd في مصنع المعالجة بالأمونيوم فيقول :

كان عامل يدخن سيجارته (على الرغم من وجود التحذيرات) فرماها بعيداً عندما رأى رئيسه قادماً باتجاهه . سقطت السيجارة المشتعلة في كيس مملوء بـ TNT بعد برهة احترق الكيس مسبباً اشتعال مادة الـ TNT ومن ثم حدوث الانفجار . وقد اشتمل هذا بالطبع على انفجار amatol في الخلاط المتوضع في نفس المبنى . حطم الانفجار السقف الخشبي وتناثرت قطعه على أبنية أخرى مسببة حدوث إنفجارات أخرى . وفي الحال احترقت كل أبنية المصنع وتدمرت وفُقد 11 شخصاً في أثناء عمليات إخماد الحريق .

الفصل العاشر

مشتقات النيترو لنظائر البنزين العالية

إن نظائر البنزين العالية والتي تمتلك سلاسل جانبية أكثر وأطول من سلاسل التولوين تخضع لعملية أكسدة بسهولة خلال عملية النترجة أكبر مما هي عليه في حالة التولوين أو البنزين ولذا يجب نيترتها بحذر شديد ، ويجب أن تتم نترجة النظائر العالية بشكل خاص في درجة حرارة منخفضة قدر الإمكان . وكقاعدة فإن مجال ومعدل تراكيز حموض النتريك المسموح به أضيق مما هو عليه في حالة نترجة البنزين أو التولوين . ويجب تجنب الزيادة من حمض النتريك . وقد أعطى Kobe و Langworthy البيانات التالية حول نيترة p- السيمين إلى مشتق أحادي النيترو .

ويمكن الحصول على مردود يقد بـ 89 % وذلك بواسطة النيترة في الدرجة 10°م بنسبة مولية من حمض النتريك إلى p- السيمين تقدر بـ 0.9 ونسبة وزنية من حمض النتريك إلى p- السيمين بنسبة 4.0 ومبدئياً باستخدام تركيز حمض الكبريت يقدر بـ 85 % وزناً وكذلك مع التحريك الشديد .

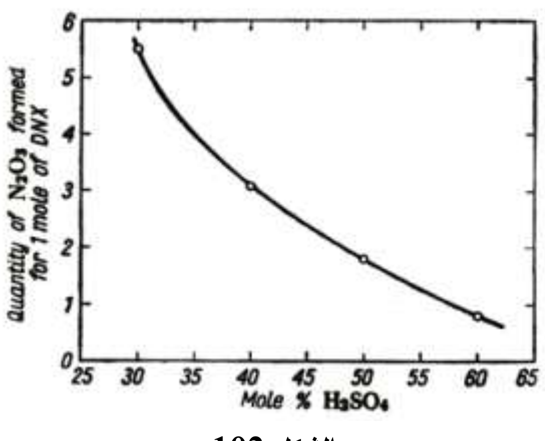
أولاً . مشتقات نيترو زايلين :

إن ميتا الزايلين هو من أكثر نظائر الزايلين الثلاثة أهمية ونعني بها (أورثو – بارا وميتا) كمادة بداية من أجل تحضير مشتقات النيترو وذلك لأنها تمكن مجموعات النيترو أن تُقَدم إلى مواقع 2،4و6 ويمكن للزايلين أورثو وبارا أن يعطي نظاماً مستقراً عندما تقدم فقط مجموعتان .

لأنه عندما تقدم ثلاثة مجموعات ، فإن واحدة منها تجب على شغل مكاناً غير ملائم وتخضع بالتالي وبسهولة لتفاعل الاستبدال . إن الزايلين المعد من أجل النيترة يجب أن يكون غنياً بالنظير ميتا قدر الإمكان ومتطلبات نيترة الزايلين سوف تدرس لاحقاً .

إن وجود مجموعتي ميثيل على حلقة البنزين يسهل وبشكل كبير مسألة تقديم مجموعات نترو . وبالتالي قد تستخدم خلطات ذات تركيز أقل من تركيز TNT وذلك من أجل تحضير الزايلين m ثلاثي النيترو (TNX) . ومن جهة أخرى ، تتأكسد مجموعات الميثيل بسهولة ، ولذا يجب أن تتم النيترة تحت شروط مرغوبة بشكل أقل من أجل الأكسدة مثلاً كأن تتم في درجة متدنية قدر الإمكان.

إن التركيز المنخفض لمزيج النيترة يسهل كذلك تفاعل الأكسدة للزايلين . ويؤكد Gorst أن معدل النيترة يختزل مع الزيادة في العامل Φ أو تركيز H_2SO_4 في خلطات النيترة ويمكن التوصل إلى هذا من خلال الرسم البياني الموضح في الشكل 102 والذي يوضح نيترة DNX إلى TNT كما أن كمية N_2O_3 المنبعثة خلال التفاعل قد اعتبرت مقياساً عن كثافة تفاعلات الأكسدة .



الشكل 102

من السهل القيام بأكسدة الزايلين أورثو وبارا . إن واحداً من أسباب عدم استخدام TNX بشكل واسع كمادة متفجرة هو أنه من الصعب عزل m الزايلين عن الزيت الخفيف المرافق أو قطفات البترول ص406 . وبسبب وجود مشابهاته يعطي ميتا الزايلين التجاري وذلك عندما تتم نترجته مزيجاً من مركبات النيترو الحاوية على الأغلب مكونات زيتية والتي تستحلب بسهولة وتعتبر غير مرغوبة بشكل عالي حيث يستلزم الأمر منتجاً ذو نقاوة عالية (مثلاً من أجل ملئ القذائف) بالإضافة إلى هذا ، يمتلك ثلاثي النيترو ميتا الزايلين ميزات أخرى

ونعني بها : درجة انصهاره العالية التي تجعل من الصعب ملئ القذائف بواسطة الصب وكذلك قدرته الانفجارية المنخفضة نسبياً التي تتوافق بشكل تقريبي مع قدرة ثاني نترو البنزين . وإحدى ميزات TNX هي سميته المنخفضة جداً . وعلى الرغم من مساوئه ، فقد استخدم ثلاثي نترو الزايلين التجاري خلال الحرب العالمية الأولى في فرنسا ، روسيا ، والولايات المتحدة الأمريكية كمادة انفجارية ، وخاصة في خلطات مع مركبات نترو أخرى أو مع نتريت الأمونيوم ، وذلك عندما كانت هذه البلدان في حاجة للتولوين متدرج النيترة . وفي الفترة الممتدة مابين الحربين العالميتين تم تحضير ثلاثي نترو الزايلين في الاتحاد السوفيتي سابقاً وفرنسا على مستوى صغير في بولندا . يعرف ثلاثي نترو الزايلين باسم Ksilil (الاتحاد السوفيتي) الزايلين (فرنسا) Ksylit (بولندا) وTNX .

ينصهر المنتج التجاري حسب رأي Kravchinskii بشكل جزئي في الدرجة 120–125°م وبشكل كامل في الدرجة 160–177°م ويتصلب في الدرجة 160–162°م ، بينما ينصهر كيماوياً 2،4،6 ثلاثي النيترو ميتا الزايلين في الدرجة 182°م . تصنف درجات TNX التجاري حسب درجات الانصهار التالية :

الدرجة I بدرجة انصهار 170°م .

الدرجة II بدرجة انصهار 160–162°م .

بالإضافة إلى ذلك ، قد يكون ثلاثي نترو الزايلين ذو الدرجة الثالثة متوفراً ومتاحاً .

وهذه المادة هي عبارة عن منتج زيتي يستخدم مثل النفثا – المذيب المنيترة ، من أجل أغراض خاصة (في صناعة متفجرات تعدين الفحم مثلاً) . وقد ذكرت أولاً مشتقات النيترو من الزايلين في العمل التي قدمها Bussenius وEisenstück في عام 1860 على العديد من المنتجات المستحصل عليها من البترول . وقد تفحص العلماء من بين هذه المنتجات قطفة زيت هانوفر التي تغلي بدءاً من 75°م إلى 180°م . تحتوي هذه القطفة على هيدروكربونات عطرية

منيترة . ومن بين المنتجات المستحصل عليها في عملية النيترة . كان هناك مركب بلوري ينصهر عند الدرجة 169°م ويتألف من تركيب مشابه ومماثل لتركيب ثلاثي نترو الزايلين . وهذا ما أكده التحليل . وقد استحصل كذلك على مادة مشابهة ذات نقاوة عالية وتتصهر عند الدرجة 177°م من قبل Beilstein في عام 1864 وذلك بواسطة نيترة الزايلين .

وقد جرت دراسات منهجية عديدة حول نيترة الزايلين وتكوين المنتجات المستحصل عليها من قبل Noelting و Blanksma خلال الحرب العالمية الأولى في سولونينا الروسية و Filippov وفي فرنسا . كما قام كل من Marqueyrol و Lorietli بتطوير طرق تحضير نترو الزايلين على مستوى صناعي .

آ مشابهات أحادي نترو ميتا الزايلين (MNX) :

هناك ثلاثة مشابهات معروفة وهي : 2-،4-و-5 ميتا نيترو الزايلين .

b.p. 225 C^0 — m.p .2 C^0, b.p . 246 C^0 — m .p 74 C^0, b.p ,273C^0

يمكن الحصول على هذه المشابهات الثلاثة بواسطة نيترة ميتا الزايلين وذلك باستخدام مزيج نيترة ذو التركيب التالي :

HNO_3	25- 28 % .
H_2SO_4	56-59 % .
H_2O	16 % .

ويجب ألا تزيد درجة حرارة النيترة عن 35–40°م . والمنتجات الأساسية هي المشابهات 2و4 بنسبة 25 : 75 ، بينما يستحصل على المشابه -5 فقط ، بكمية ليست ذات أهمية .

CH_3, CH_3, NO_2 → CH_3, CH_3, NH_2 → CH_3, CH_3, $NHCOCH_3$ →

المشابه – 5

ب . مشابهات ثنائي النيترو ميتا الزايلين (DNX) :

هناك ثلاثة مشابهات لثاني النيترو ميتا الزايلين وهي :

CH_3, NO_2, CH_3, O_2N — m.p.132 C^0

CH_3, NO_2, CH_3, NO_2 — m.p.82 - 84 C^0

CH_3, O_2N, CH_3, NO_2 — m.p.101C^0

ويمكن الحصول على المشابهات الثلاثة إما بواسطة نيترة ميتا الزايلين مع مزيج نيترة مثل :

HNO_3	20 % .
H_2SO_4	65 % .
H_2O	15 % .

أو بواسطة نيترة أحادي نترو ميتا الزايلين مع مزيج أفقر من حمض النيتريك مثل (15 % – H_2O و 10–12 % HNO_3) ويسيطر المشابه 2،4 في منتج النيترة ، بينما يتشكل المشابه 2،5 في أثناء نيترة o- نترو ميتا الزايلين المستحصل عليه بكمية صغيرة فقط .

ج . مشابهات ثلاثي النيترو ميتا الزايلين (TNX) :

هناك ثلاثة مركبات ثلاثي نترو ميتا الزايلين المشابهة هي : 2،4،6 ثلاثي نترو ميتا الزايلين 2،4،5 و 4،5،6 ثلاثي نترو ميتا الزايلين :

m.p.182C^0 m.p.90 C^0 m.p. 125C^0

إن المشابه 2،4،6 هو المكون الأساسي لمنتجات نيترة ميتا الزايلين . وهو يؤلف الجزء الأكبر من المنتج التجاري المكرر والمنقى . ويتشكل المشابه 6،4،5 فقط بكمية ليست بذات أهمية .

إن تركيب مزيج النيترة يعتمد على فيما إذا كان من الضروري نيترة m الزايلين ، نترو أو ثاني نترو m الزايلين . وعادة تستخدم خلطات أكثر تخفيفاً من الخلطات المخصصة من أجل نيترة التولوين إلى ثلاثي نترو التولوين . ومثلاً من أجل تحويل ثاني النيترو إلى ثلاثي نترو m الزايلين يستخدم مزيج حاوي على 9– 10 % من الماء في درجة حرارة تتجاوز 100°م .

يمكن نيترة m الزايلين إلى مشتقاته من ثلاثي النيترو في مرحلة واحدة وباستخدام مزيج نيترة حاوي على Ca 20% من HNO_3 و Ca 3% من H_2O

الخواص الفيزيائية لـ 2،4،6 ثلاثي نترو ميتا الزايلين :

يتبلور 2،4،6 ثلاثي نترو ميتا الزايلين على شكل بلورات بيضاء في درجة حرارة الغرفة . ويكون ذواباً بشكل ضئيل في حمض الكبريت المركز وعند درجة حرارة تبلغ 150 – س160 °م ، فإن نسبة 10 % منه تذهب إلى المحلول . في حمض الكبريت المدخن تكون الذوبانية أعلى وأكبر .

أما ذوبانية 2،4،6 ثلاثي نترو ميتا الزايلين في المذيبات العضوية فإنها تكون أدنى بكثير مما هي عليه في α ثلاثي نترو التولوين (الجدول 88)

TABLE 88

SOLUBILITY OF 2,4,6-TRINITRO-*m*-XYLENE IN ORGANIC SOLVENTS

Solvent	At room temperature g/100 ml of the solvent	At boiling point g/100 ml of the solvent
Benzene	0.5	7.5
Toluene	0.5	20.5
Alcohol	0.05	0.55

إن ذوبانية ثلاثي النيترو ميتا الزايلين (بدرجة انصهاره 180.5°م) في خلطات من البنزين مع الكحول (بعد Kravchinskii) معطاة في الجدول (89)

TABLE 89

SOLUBILITY OF TRINITRO-*m*-XYLENE IN MIXTURES OF BENZENE WITH ALCOHOL

Composition of the solvent, parts by volume		Solubility, g/100 ml of the solvents	
benzene	alcohol	at 8°C	at 20°C
1	0.5	—	0.71
1	1	0.32	0.45
1	1.5	0.24	0.29
1	2	—	0.2

وعند درجات حرارة عالية يُذاب 2،4،6 ثلاثي النيترو ميتا الزايلين بسهولة بواسطة حمض الخل والأنيلين . ويشكل 2،4،6 ثلاثي نترو m الزايلين مادة تصلبية مع الهيدروكربونات العطرية ومشتقاتها من النيترو .

إن بعضاً من البيانات المتاحة مجدولة في الجدول (90) . كما أن التطاير البخاري لـ 2،4،6 ثلاثي نترو ميتا الزايلين يكون منخفضاً . وفي درجة الحرارة 100°م يبدأ بالتسامي ، ويمكن تنقيته بواسطة التسامي في الدرجة 150−170°م. تبلغ الموصلية الحرارية لـ 2،4،6 ثلاثي نترو ميتا الزايلين في الدرجة 25°م حوالي 0.00057 .

الخواص الكيماوية لـ 2،4،6 ثلاثي نترو ميتا الزايلين :

لا يتأثر 2،4،6 ثلاثي نترو ميتا الزايلين بحمض الكبريت المركز الساخن وحمض هيدروكلوريك . ولكنه يتفاعل مع القلويات بوجود الكحول أو الأسيتون معطياً بذلك منتج إضافة أزرق اللون وكثيف . يشكل 2،4،6 ثلاثي نترو ميتا الزايلين منتجات إضافة بسهولة أقل مما يفعله ألفا ثلاثي نترو التولوين . وبدون شك ، تختزل مجموعتي الميثيل الموجودة في الحلقة قدرتها لتشكيل مركبات إضافة . وحسب رأي Jefremove وTikhomirova فإن 2،4،6 ثلاثي نترو m الزايلين المناقض لكل من sym ثلاثي نترو البنزين و2،4،6 ثلاثي نترو التولوين لا يتحد مع مثل هذه هيدروكربونات مثل : أسينافيثن ، أنثراسين وفينانثرين ، الفلورين أو نفثالين .

TABLE 90

EUTECTICS WITH 2,4,6-TRINITRO-*m*-XYLENE

The second component	% TNX by weight	m. p. °C	Authors
Anthracene	64.4	151.2	Jefremov and Tikhomirova [10]
m-Dinitrobenzene	17.8	76.4	"
2,4-Dinitrotoluene	6.0	67.7	Bell and Sawyer [11]
Naphthalene	7.6	76.0	Jefremov and Tikhomirova [10]
p-Nitrotoluene	2.0	50.5	Bell and Sawyer [11]
Picramide	23.5	110.8	Jefremov and Tikhomirova [10]
Picric acid	21.7	105.8	"
Picryl chloride	12.8	73.2	"
Tetryl	23.5	110.8	"
sym-Trinitrobenzene	16.4	104.6	"
(Solid solution, system V of Roozeboom)			
2,4,6-Trinitro-*m*-cresol	17.2	84.6	Jefremov and Tikhomirova [10]
Trinitroresorcinol	37.5	141.3	"
2,4,6-Trinitrotoluene	8.0	75.2	"
(Solid solution, system V of Roozeboom)			

إن تركيب 2،4،6 ثلاثي نترو ميتا الزايلين يتحد من قبل Greringk وقد قام بنيترة كل من 2،4 و4،6 ثاني نترو m الزايلين وحصل على نفس المنتج :

Na_2SO_2

(1)

$-CO_2$

وبعد ذلك وبأكسدة واحدة من مجموعات الميثيل إلى مجموعة كربوكسيل مع حمض الكروميك ، حصل على حمض الكربوكسيلك والذي عند فقدان CO_2 تحول إلى α- ثلاثي نيترو التولوين . إن مشابهات 2،4،6 ثلاثي نترو ميتا الزايلين المتشكلة في عملية النيترة قد تزال عن المنتج بواسطة التبلور أو بواسطة التفاعل مع سلفيت الصوديوم ويحدث استبدال لمجموعة النيترو بمجموعة سلفو مثل :

يستمر التفاعل ببطء أكبر مما هو عليه مع مشتقات ثلاثي النيترو غير المتماثلة للتولوين .

الخواص الانفجارية لـ 2،4،6 ثلاثي النيترو ميتا الزايلين :

يكون 2،4،6 ثلاثي النيترو ميتا الزايلين حساساً للارتطام أكثر من TNT . ويمكن شرح هذا بسبب وجود عدد كبير من المواد المستبدلة على حلقة البنزين وكما وجد Wöhler وwenzelberg فإنه قد ينفجر عند وجود فقط نصف قدرة الارتطام المطلوبة من أجل انفجار TNT .

إلا أنه أعلى عدد من العلماء أن حساسية ثلاثي نترو ميتا الزايلين تكون فقط أعلى بقليل من حساسية TNT . وبأخذ العدد 100 كرقم لحمض البكريك ، تكون حساسية TNT حوالي 127 وحساسية ثلاثي النيترو ميتا الزايلين حوالي 120 . إن الميزات الانفجارية لثلاثي نترو ميتاالزايلين كما قدرها وقاسها Kravchinskii هي : درجة البدء وتقدر بـ 330°م ، اختبار التمدد لكتلة الرصاص 270 مل (وقد أعطى هذا العالم TNT قيمة 285 مل) معدل ونسبة الانفجار 660 مل / ثانية (Δ=1.51) .

وقد وجد Kast أن القدرة الانفجارية لـ 2،4،6 ثلاثي نترو ميتا الزايلين تكون مشابهة لتلك الخاصة بميتا ثاني نترو البنزين .

أما حرارة تشكل 2،4،6 ثلاثي نترو ميتا الزايلين فهي تساوي + 18.3كالوري / مول .

تطبيق واستخدام TNX :

يستخدم ثلاثي نترو التولوين كمادة مضافة من أجل الحصول على تراكيب انفجارية قابلة للانصهار وتمزج مع TNT وحمض البكريك أو مع نتريت الأمونيوم .

CH_3 CH_3 NO_2 — CH_3 CH_3 NO_2 — CH_3 NO_2 CH_3

د . المشتقات الأحادية النيترو لأورثو وبارا الزايلين

يتم نيترة أورثو وبارا الزايلين بسهولة أكبر من ميتا الزايلين . وهي قابلة للتأكسد بسهولة كبيرة وخاصة في أثناء النيترة الأحادية وكذلك خلال النيترة الشديدة إلى مشتقات ثلاثي النيترو . ولهذا السبب فإن المردود في عملية نيترة أورثو وبارا الزايلين يكون أدنى من ذلك المستحصل عليه من نيترة ميتا الزايلين . كما أن مشتقات أحادي النيترو التالية معروفة وهي : 4 نترو , و 3 نترو أورثوالزايلين و2− نترو بارا الزايلين .

هـ . مشتقات ثاني النيترو لأورثو وبارا الزايلين

نورد ما يلي مشتقات ثاني النيترو أورثو الزايلين وهي : 4،5 و4،6 (أو 3،5) ، 3،4 و3،6 أورثو الزايلين .

CH_3 CH_3 O_2N NO_2 — CH_3 O_2N CH_3 NO_2 — CH_3 CH_3 NO_2 NO_2 — CH_3 CH_3 NO_2

تعطي نيترة -p الزايلين المشابهات 3،2 و6،2 .

و . مشتقات ثلاثي النيترو لأورثو وبارا الزايليين :

أُعتقد بداية أن أورثو الزايلين (Noelting وThesmar) هو بدون مشتقات ثلاثي نترو حتى حصل Grossley وRenouf على مركب ثلاثي النيترو الذي فصلوه إلىمشابهين 5،4،3 (أو 6،5،4) و6،4،3 (أو 6،5،3) .

CH_3, CH_3, NO_2, NO_2, O_2N — CH_3, CH_3, NO_2, NO_2, O_2N

وفيما بعد أكد هذه الملاحظات Marqueyrol وLoriette . وتم الحصول من 100 جزء من أورثو الزايلين على 130 – 135 جزء من مشتقات ثلاثي النيترو . ولفصل المشابهات تم استخدام قدراتها الذوبانية المختلفة في 75 % من حمض الكبريت . حيث يذوب مزيج من المشابهات في الحمض في الدرجة 120 – 130°م وبعد ذلك يُبرد ويتبلور فقط المشابه 5،4،3 . والمشابه 6،4،3

المتخلف في الحمض يمكن أن يترسب من المحلول بواسطة إضافة الماء . ويمكن تنقية المشابه 3،4،5 بواسطة البلورة من 75 % من حمض النيتريك ، والمشابه 3،4،6 بواسطة البلورة من الكحول . وكلا المشابهين يتفاعلان مع سلفيت الصوديوم ليشكل مشتقات سلفو sulpho المماثلة .

ويوجد فقط ثلاثي نترو بارا الزايلين واحد أي 2،3،5 أو 3،5،6 ثلاثي نترو p الزايلين .

تم الحصول عليه بداية من قبل Noelting و Geissmann بمردود يقدر بـ 150 جزء لكل 100 جزء من بارا الزايلين .

ومع محلول كحولي من الأمونيا ، يعطي ثلاثي نترو بارا الزايلين ، ثاني نترو الزايليدين .

والذي يتفاعل مع سلفيت الصوديوم ليشكل مشتق السلفو :

إن ذوبانية مشتقات ثلاثي النيترو لأورثو وبارا الزايلين في مذيبات متنوعة تكون أعلى من ذوبانية ثلاثي النيترو ميتا الزايلين . ونورد هنا بيانات مقارنة حول قابليات الذوبان في 100 مل من 95 % من الكحول في الدرجة 8°م :

2،4،6 ثلاثي نترو ميتا الزايلين	0.024 غ .
3،4،5 ثلاثي نترو أورثو الزايلين	0.874 غ .
3،4،6 ثلاثي نترو أورثو الزايلين	1.159 غ .
2،3،5 ثلاثي نترو بارا الزايلين	0.325 غ .

ز . تصنيع ثلاثي نترو الزايلين (TNX) :

الزايلين :

إن نجاح عملية النيترة من وجهة نظر النوعية ومردود المنتج وكذلك الأمان تعتمد إلى حد ما على نوعية الزايلين المستخدم . ومن أجل النيترة، يستخدم كل من الزايلين من الانحلال الحراري للفحم ومن البترول . وفي كلا الحالتين يكون m الزايلين هو المكون الرئيسي للمادة الخام . والنسبة التركيبية للزايلين من الفحم هي كالتالي :

O الزايلين	10 %	(بدرجة غليان 141°م وبوزن نوعي 0.863)
m الزايلين	66 %	(بدرجة غليان 139°م وبوزن نوعي 0.862) .
p الزايلين	20 %	(بدرجة غليان 139°م وبوزن نوعي 0.861) .
إيثيل البنزين	4 %	(بدرجة غليان 136°م وبوزن نوعي 0.876) .

والزايلين المستحصل عليه بواسطة التقطير الهدام (الاتلافي) لهيدرو كربونات للبترول الخام الثقيل تبلغ نسبته ما يلي :

20–47 % من o و p الزايلين ، 30–45% من m الزايلين ، 12–25 % من إيثيل البنزين و8–10 % من الهيدروكربونات الأليفاتية . إن تركيب الزايلين المستحصل عليه بواسطة تقطير بترول Borneo يكون مشابهاً إلى حد كبير لتركيب الزايلين من الفحم . وبسبب المحتوى العالي نسبياً للمشابه ميتا فإن الزايلين المشتق من الفحم أو الزايلين المشتق من زيت Borneo يكون مادة البداية الأكثر ملاءمة من أجل التحضير لنيترة الزايلين المتدرج .

هناك اختلافات صغيرة في نقاط غليان مشابهات الزايلين تجعل من تحضير الزايلين ميتا النقي بواسطة التقطير أمراً صعباً . وقد قام Dobrianskii بجدولة نقاط الانصهار للزايلين المشابه تحت ضغوط مختلفة (الجدول 91) .

وحسب البيانات المعطيات السوفيتية (Kravchinskii) فإنه يستحصل من القطفة التجارية للزايلين التي تغلي دون الدرجة 136.5°م على منتج نيترة ذو قيمة متدنية وينصهر في درجة حرارة منخفضة وذلك بسبب محتواها العالي من المنتجات الزيتية . إن القطفات التي تغلي ضمن المجال 136.5–140°م هي الأكثر ملاءمة للنيترة وذلك لأن المنتج المستحصل عليه له درجة انصهار تبلغ 164.5–166°م .

TABLE 91
BOILING POINTS OF ISOMERIC XYLENES

Pressure mm Hg	*ortho*	*meta*	*para*
740	143.50	137.90	137.20
750	144.00	138.40	137.70
755	144.25	138.65	137.95
760	144.50	138.90	138.20
765	144.75	139.15	138.45
770	145.00	139.40	138.70

والقطفات التي تغلي ضمن المجال التالي لدرجات الحرارة 140–141.5°م تعطي ثانية منتجاً ذو نوعية متدنية وحاوية على نسبة عالية من الزيت .

وبأخذ هذا الأمر بعين الاعتبار ، تتطلب المواصفات النوعية والمقاييس (كما في الإتحاد السوفياتي) مجالاً لدرجات غليان الزايلين أضيق إلى حد ما ، فمثلاً يجب أن تتقطر نسبة 95 % من المنتج مابين 136.5°م – 140°م أو 136.5°م – 141.5°م .

والوزن النوعي للزايلين في الدرجة 15°م يجب أن يكون 0.862 ± 0.002 وفقط على لون أصفر باهت (بلون القش) عند معالجة الزايلين مع حمض الكبريت هو أمر مسموح به .

إن الوزن النوعي المنخفض للقطفة يشير إلى المحتوى العالي من *p* الزايلين بينما يشير الوزن النوعي العالي إلى المحتوى العالي من إيثيل البنزين . ودرجة الغليان المنخفضة تشير إلى النسب العالية من إيثيل البنزين و *p* الزايلين في الزايلين ودرجة الغليان العالية تشير إلى وجود كميات كبيرة من *o* الزايلين . وبما أن النتائج التحليلية لا تعطي فكرة واضحة عن مدى فائدة ونفع الزايلين في عملية النيترة، فإن اختبارات النيترة على المستوى المخبري أمر مرغوب ويوصى به .

والمواصفات القياسية الألمانية الأخيرة ، والخاصة بالنيترة المتدرجة للزايلين تتطلب تحديد لنقطة تجمد ميتا الزايلين والتي لها يجب ألا تكون دون –52°م . ويجب أن تقطر نسبة 100 % من الزايلين ضمن 1–2°م .

فصل مشابهات الزايلين بواسطة التجمد :

بالإضافة إلى طريقة التقطير من أجل فصل ميتا الزايلين ، فإنه تستخدم كذلك طريقة فصل المشابهات بواسطة البلورة التجزيئية بالتجمد . وتعتمد هذه الطريقة على الاختلافات في درجات التجمد للمشابهات .

الزايلين *o*	درجة التجمد –27.1°م .
الزايلين *m*	درجة التجمد –54.8°م .
الزايلين *p*	درجة التجمد +13.2°م .

إن مثل هذه الاختلافات تمكن المشابهات o و p على الانفصال بسهولة عن ميتا الزايلين .

والميزة السيئة لهذه الطريقة هي أنه يجب تبريد المزيج إلى درجة حرارة منخفضة وهذا أمر مكلف . بالإضافة إلى أنه إذا تطلب الأمر تحضير المشابه ميتا النقي ، فإنه تجب بلورته وهذا أمر مكلف أيضاً ويتطلب تكاليف كثيرة لأنه يستلزم التبريد إلى درجة حرارة دون −5 °م .

الطريقة الكيماوية لفصل الزايلين ميتا :

تعتمد هذه الطريقة على الطاقات المختلفة للمشابهات كي تخضع للسلفنة وعلى الحدود المختلفة التي يتم فيها حلمهة حموض السلفونيك . وقد كان من الواضح أن o و p الزايلين يمكن سلفنة بحمض الكبريت المركز تحت الشروط والظروف التي تترك p الزايلين بدون أي تأثير . كما يمكن حلمهة حمض ميتا الزايلين سلفونيك إلى m الزايلين في درجة حرارة منخفضة جداً من أجل حلمهة حمض أورثو الزايلين سلفونيك .

وعملياً تتم العملية حسب التالي :

يمزج الزايلين ميتا الخام الحاوي على 60−70 % من m الزايلين مع حمض الكبريت (وبوزن نوعي 1.84) والذي ترتفع عنده درجة الحرارة إلى 45°م . بعدها يسخن المزيج إلى 50°م ويسمح له بالبقاء عند درجة الحرارة هذه لمدة 2ساعة . وضمن هذه الشروط والظروف تحدث سلفنة المشابهات أورثو وميتا . وقد تفصل حموض سلفونيك عن الزايلين بارا غير المتحول إما بواسطة الاستخلاص بالماء أو بواسطة طرد الزايلين بارا بواسطة التقطير البخاري .تبلغ درجة حرارة المحلول المائي لحموض السلفونيك حوالي 130°م وتتم حلمهة الزايلين m المسلفن حسب ما يلي :

$$C_6H_3(CH_3)_2SO_3H + H_2O \longrightarrow C_6H_4(CH_3)_2 + H_2SO_4$$

يخضع مشتق السلفو لأورثو الزايلين للحملهة فقط عند الدرجة 160°م ويبقى بدون تأثر خلال التفاعل . وهذا يسمح بفصل للزايلين ميتا عن المحلول المائي لحمض السلفونيك .

إن الزايلين ميتا المفصول بهذه الطريقة ذو نقاوة عالية جداً . وعندما تتم نترجته، يعطي منتجاً بدرجة انصهار أدنى بقليل من درجة انصهار الزايلين ميتا ثلاثي نترو 2،4،6 النقي كيماوياً .

تحضير TNX على مرحلة واحدة :

قد تتم عملية نيترة الزايلين إلى ثلاثي نترو الزايلين على مرحلة واحدة أو اثنتين أو ثلاثة مراحل . والنيترة على مرحلة واحدة له ميزة إعطاء مردود عالي من مركب النيترو مقارنة مع الطرق الأخرى . ولكن من جهة أخرى ، لها ميزة سيئة واحدة وهي أنها تتطلب كميات كبيرة من الحموض .

وينصح بطريقة النيترة على مرحلة واحدة عندما يتوجب الحصول على المنتج في وقت قصير ، وتكون الكلفة عندئذ أمر ثانوي . استخدمت هذه الطريقة في روسيا خلال الحرب العالمية الأولى وقد عمل بها Solonina وطبقت في مصنع Shterovka . وكما يصف Kravchinskii فإن العملية تتم حسب الطريقة التالية : مزيج النيترة المؤلف من :

HNO_3	18−19 % .
H_2SO_4	78−79 % .
H_2O	3 % .

يُدخل إلى جهاز النيترة . ثم يشغل الخلاط (120 – 150 دورة / ثانية) ويمرر ماء التبريد عبر الغلاف ووشيعة جهاز النيترة . وعندما تصل درجة الحرارة

12°م يُدخل الزايلين إلى جهاز النيترة بنسبة يسمح معها لكامل الكمية أن تقدم خلال 4−4.5ساعة . (من أجل جزء واحد من الزايلين وزناً ، تستعمل 13.5 جزء من مزيج النيترة) . وهكذا فإن الزيادة من حمض النتريك تستخدم كميات تصل إلى 43 % وخلال تقديم الزايلين يحتفظ بدرجة الحرارة عند 30−40°م وبنهاية العملية ترتفع الدرجة إلى 65−70°م . وعندما يدخل الزايلين إلى جهاز النيترة ترتفع درجة الحرارة بشكل تلقائي إلى الدرجة 90°م . وتعتبر هذه اللحظة حرجة لأن ارتفاع درجة الحرارة يترافق بأكسدة شديدة وإزباد لمزيج التفاعل ، وذلك بسبب انبعاث الغازات (وبشكل أساسي غاز ثاني أكسيد الكربون وأكاسيد النيتروجين) . ويفضل لمزيج التفاعل أن يمر فوقاً runover وذلك إن كانت العملية شديدة جداً .

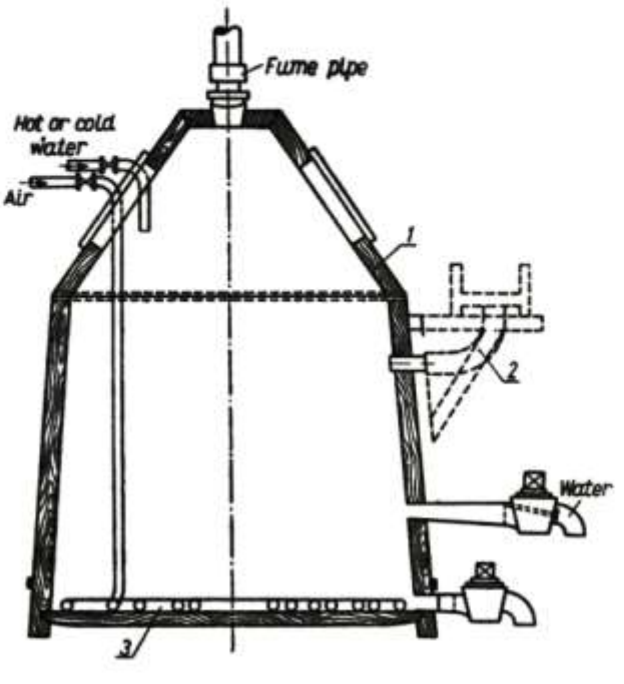
وعندما يهدأ التفاعل العنيف ، يسخن المزيج إلى الدرجة 105°م ويحتفظ بهذه الدرجة عند هذا الحد لمدة ساعة واحدة . وتستغرق كامل العملية حوالي 7ساعات بما في ذلك نصف ساعة من أجل شحن جهاز النيترة ، و6ساعات من أجل النيترة ونصف ساعة من أجل التفريغ .

بعد أن تكتمل عملية النيترة يرسل المزيج إلى مرقد ويسمح لمركبات النيترو بالبقاء هناك لمدة ساعتين حتى ترقد وتستقر . يفصل المنتج عن الحمض المنهك بمرشح خوائي , وبعدها ينقل بواسطة رفش أو بواسطة تيار من الماء إلى صهريج الغسل .

ويكون تركيب الحمض المنهك حسب التالي :

HNO_3	0.8−1.5 % .
NO_2	3−5 % .
H_2SO_4	81−82.5 % .
مركبات النيترو	3−4.5 % .
H_2O	8−11 % .

يغسل ثلاثي نترو التولوين في صهريج خشبي مبطن بالرصاص (لشكل 103) مرات عديدة أولاً بالماء البارد (جزء واحد من الماء مقابل جزء واحد من المنتج) وبعد ذلك بالماء الساخن (80–85°م) وأخيراً بالماء البارد ثانية . وعلى كل حال فإن الغسل يكرر من 6–7مرات وكل عملية غسل تستغرق ساعة واحدة. يستخدم الهواء المضغوط ، المقدم من خلال أداة خروج الفقاقيع الرصاصية من أجل مزيج مركب النيترو بالماء . وعندما يهبط المحتوى الحمضي للمواد المغسولة إلى مادون 0.1 % فإن المنتج مع ماء الغسل يصرف إلى طارد مركزي . وعند هذه المرحلة ما يزال يحتوي ثلاثي نترو الزايلين على خلطات خالية من الماء . وعندما يسخن ، ينصهر بشكل جزئي عند 120–125°م ويصبح بشكل كامل منصهراً في الدرجة 160–177°م وتبلغ درجة الانصهار للجزء الأساسي من المنتج حوالي 163°م . وبإمرار ثلاثي نترو الزايلين الحار والرطب عبر الطارد المركزي لا تزال منه فقط الماء بل كذلك المكونات الزيتية . وضمن هذه الشروط والظروف يفقد المنتج حوالي 12% منه وزناً . ينفصل المنتج الزيتي ويسمح له أن يستقر في صهاريج خاصة ويجب أن يستفاد منه من أجل أغراض خاصة . وبعد القيام بالطرد المركزي ، لا يزال يحتوي ثلاثي نترو الزايلين على 15–18% من الماء . وكما يعتقد Kravchinskii ، فإن نقطة الانصهار للمنتج يمكن أن ترتفع من 168°م إلى 176°م وذلك كنتيجة للطرد المركزي .



الشكل 103

تحضير TNX على مرحلتين :

إن تحضير TNX على مرحلتين يتألف من نيترة m الزايلين على مرحلتين. وقد استخدمت هذه الطريقة في الاتحاد السوفياتي . حيث :

الزايلين ⟵ DNX ⟵ TNX .

أو الزايلين ⟵ MNX ⟵ TNX .

النيترة بواسطة DNX :

في المرحلة الأولى من العملية الزايلين يستخدم مزيج النيترة التالي :

HNO_3 20 % .

H_2SO_4 65 % .

H_2O 15 % .

يدخل المزيج إلى داخل جهاز النيترة ، وعندما تبلغ درجة حرارته 25°م ، يبدأ التلقيم بالزايلين حتى تبلغ نسبة الحمض إلى نسبة الزايلين 6.5 والتي تتوافق

وتتماثل مع الزيادة من HNO_3 التي تصل إلى حد 10 % نظرياً . وبينما يضاف الزايلين يحتفظ بدرجة الحرارة عند 35–40°م . ثم ترتفع تدريجياً إلى 100°م ، حيث يحتفظ بها لمدة ساعة ونصف . وبعد التبريد (مع استمرار التحريك) لثاني نترو الزايلين الذي يكون جزئياً بللورياً وجزئياً وزيتياً ينفصل عن الحمض المنهك بواسطة الطرد المركزي . وتتراوح نقطة الانصهار للمنتج من 37°م إلى 61.5°م من 100 جزء وزناً من الزايلين ، يستحصل على 163.8 جزء وزناً من ثاني نترو الزايلين ويبلغ المردود 94% من المردود النظري . ويكون تركيب الحمض المنهك حسب التالي :

HNO_3	1.7 % .
H_2SO_4	74.3 % .
H_2O	24.0 % .

ينفصل المنتج الرطب إلى جزأين : سائل زيتي وصلب . وعادة يستحصل على 20 % من السائل و80 % من ثاني نترو ميتا الزايلين الصلب . ومن أجل المرحلة الثانية من العملية أي النيترة الثلاثية ، يستحصل على DNX الصلب أو السائل ويفرغ في داخل جهاز النيترة ويضاف إليه الحمض ذو التركيز :

HNO_3	18 % .
H_2SO_4	60 % .
H_2O	2 % .

ومن أجل جزء واحد من DNX ، يُدخل 3.2 جزء من مزيج النيترة وتبلغ الزيادة من HNO_3 حوالي 80 % من الكمية المحسوبة ويحتفظ بدرجة الحرارة خلال العملية حسب التالي :

50–55°م خلال إضافة الحمض وبعد ذلك 110°م لمدة ساعة واحدة وأخيراً 120°م لمدة 2 ساعة ، وعندما تكتمل عملية النيترة ينفصل TNX عن الحمض المهدور على مرشح خوائي ، بعد التبريد إلى التدريجى 20°م .

وللحمض المنهك الناتج عن العملية التركيب التالي :

HNO_3 6 % .

H_2SO_4 86 % .

H_2O 8 % .

ومن 100 جزء من DNX ، يستحصل على 105 جزء من TNX والتي تؤدي إلى الحصول على 76 % من المردود النظري . ومن DNX السائل يستحصل على كل من TNX ذو الدرجة الثانية الصلب (بدرجة انصهار 164°م) وTNX السائل .

ومن DNX الصلب يستحصل على TNX البلوري وذو الدرجة الأولى (بدرجة انصهار 177°م) ويعطي 100 كغ من *m* الزايلين الكميات التالية من TNX :

147–154 كغ من المنتج من الدرجة الأولى .

25.6 كغ من المنتج من الدرجة الثانية .

1.0 كغ من المنتج السائل .

النيترة بواسطة MNX :

عمل بهذه الطريقة Fillippov وتتألف من مرحلتين : النيترة الأحادية وتتبع بالنيترة الثلاثية . ومن أجل جزء واحد من الزايلين *m* ، يضاف 2.5 جزء من مزيج النيترة ذو التركيب التالي :

HNO_3 25 % .

H_2SO_4 59 % .

H_2O 16 % .

وهكذا تصل الكمية من HNO_3 إلى 105 % من المردود النظري . ويحضر مزيج النيترة من الحمض المنهك الناتج عن النيترة الثلاثية ، وخلال تقديم مزيج

النيترة إلى داخل جهاز النيترة يحتفظ بدرجة الحرارة عند 30–40°م . وبعد تقديم كل الحمض ، وبعد أن يحتفظ بالمزيج في المفاعل عند الدرجة 40–45°م لمدة 2ساعة . يبرد إلى الدرجة 15–20°م ويتوقف الخلاط وبعد مرور 15–20 دقيقة ينفصل مركب النيترو المتشكل عن الحمض المنهك . يعطي 100 جزء من m الزايلين 130–140 جزء من MNX والذي يتماثل ويتوافق مع 91–98 % من المردود النظري .

ومن أجل تحويل MNX إلى TNX يضاف مزيج نيترة مؤلف من :

HNO_3 17.5 % .

H_2SO_4 79.0 % .

H_2O 3.5 % .

في درجة حرارة 10–12°م وتبلغ نسبة الكواشف 6 أجزاء من مزيج النيترة من أجل جزء واحد من أحادي نترو الزايلين . ومثل هذه النسبة تتوافق مع الزيادة من HNO_3 والبالغة 25 % وخلال الساعة الأولى من عملية النيترة ترتفع درجة الحرارة تدريجياً إلى 50–60°م وتصل أخيراً إلى 65°م ثم ترفع درجة الحرارة تدريجياً إلى 110–120°م ويحتفظ بها لمدة ساعة أو ساعة ونصف . وبعد التبريد يرشح ثلاثي نترو الزايلين ، ويغسل بالماء البارد وبعد ذلك بالماء الساخن (بدرجة 80–90°م) .

وأخيراً ينفصل المنتج الساخن والرطب عن المادة الزيتية بواسطة الطرد المركزي . وللحمض المنهك الناتج عن النيترة الثلاثية التركيب التالي :

HNO_3 2–6 % .

H_2SO_4 82–85 % .

H_2O 11–15 % .

ومن 100 جزء من MNX يستحصل على 170–180 جزء من TNX ويبلغ المردود 70–80 % من المردود النظري . وتبلغ درجة الانصهار لـ TNX المحضر بهذه الطريقة 164–166°م .

تحضير TNX على مراحل ثلاث :

النيترة الأحادية :

من أجل 100 جزء من *m* الزايلين ، المنفصل عن مشابهاته بواسطة السلفنة تستخدم 220 جزء من مزيج النيترة ذو التركيب :

HNO_3	28 % .
H_2SO_4	56 % .
H_2O	16 % .

ويحضر مزيج النيترة من الحموض المنهك من النيترة الثنائية والثلاثية بواسطة تقويته بالحموض المركزة الطازجة . يجب ألا تتجاوز درجة حرارة النيترة 35°م . ومن 100جزء من *m* الزايلين يستحصل على 130–135 جزء من MNX وبمعنى آخر ، يبلغ المردود 90– 94 % من المردود النظري . وهناك إجراءات أخرى (ونقصد بها انفصال مركب النيترو عن الحمض المنهك) تكون مشابهة لتلك المستخدمة في عمليات نيترة أخرى .

نيترة MNX إلى DNX :

من أجل 100 جزء من MNX ، يستخدم 140 جزء من مزيج النيترة بالتركيب التالي :

HNO_3	11 % .
H_2SO_4	74 % .
H_2O	15 % .

يحضر المزيج من الحمض المنهك الناتج عن النيترة الثلاثية بواسطة تقويته بالحموض المركزة وخلال خلط أحادي نيترو الزايلين مع الحمض يحتفظ بدرجة

الحرارة عند 35–50°م . بعد ذلك ترفع درجة الحرارة إلى 85°م ويسمح لمزيج التفاعل أن يبقى في درجة الحرارة هذه لمدة ساعة واحدة .

ومن 100 جزء من أحادي نترو الزايلين يستحصل على 137 جزء من ثاني نترو الزايلين وهكذا يصل المردود إلى 95% من المردود النظري .

نيترة ثاني نترو الزايلين إلى ثلاثي نترو الزايلين :

من أجل 100 جزء من ثاني نترو الزايلين ، تستخدم 230–300 جزء من مزيج النيترة ذو التركيب التالي :

	بعد Kravchinskii	بعد Pascal
HNO_3	% 15–10	. % 21–15
H_2SO_4	% 81–76	. % 75–70
H_2O	% 10–9	. % 10–9

يُدخل مزيج النيترة إلى ثاني نترو الزايلين في جهاز النيترة وفي البداية عند الدرجة 60–70°م ونهاية التفاعل عند الدرجة 80–85°م .

TABLE 92

COMPARISON OF NITRATION CONDITIONS FOR TOLUENE AND XYLENE (PASCAL [20])

		Product obtained					
		MNT	MNX	DNT	DNX	TNT	TNX
Composition of the nitrating mixture	HNO_3	28	28	32	11	19	15–21
	H_2SO_4	56	56	61	74	80	70–75
	H_2O	16	16	7	15	0	9–10
Maximum temperature, °C		60	35	90	85	120	95–120
Yield	obtained	143	130–135	188	178–185	190	170
	calculated	149	144	198	187	246	229
Yield ratio Xylene/Toluene		0.930		0.962		0.894	

ثم يسخن الكل بحذر إلى الدرجة 95– 100°م أو 110–120°م . عندما يكتمل التفاعل تبرد محتويات جهاز النيترة وينفصل المنتج المستحصل عليه عن الحمض المنهك . وكما أكد باسكال : من 100 جزء من ثاني نترو الزايلين ، يستحصل على 105 جزء من ثلاثي نترو الزايلين ويبلغ المردود 85 % من

المردود النظري . وفي الجدول 92 هناك شروط ونواتج (محسوبة بالاعتماد على التولوين أو الزايلين) مستحصل عليها من نيترة التولوين والزايلين وهي موجودة هناك من أجل المقارنة .

النيترة الأحادية للزايلين : (طريقة I.G.Lever Kusen) :

يضاف إلى جهاز النيترة الحاوي على 1400 ليتر من الحمض المنهك عن النيترة السابقة ، 50 لتر من الزايلين (وهكذا تتم نيترة الزايلين جزئياً بواسطة حمض النيتريك المتبقي والذي ما يزال موجوداً في الحمض المنهك) . وبعد إنقضاء فترة 3 – 4 ساعات ، تدخل كمية 1950 كغ من الزايلين وحوالي 3000 كغ من مزيج النيترة التالي :

HNO_3 28 % .

H_2SO_4 56.5 % .

H_2O 15.5 % .

ودرجة حرارة الأولية تبلغ 15°م وترتفع إلى 35°م عند نهاية التفاعل . وبعد ذلك لمدة تزيد عن نصف ساعة ، يقدم بقية الحمض بحيث تصبح كامل الكمية من مزيج النيترة الطازج حوالي 4150 كغ . يحرك بعدها المزيج في جهاز النيترة لمدة نصف ساعة أخرى وينقل إلى فاصل حيث يسمح له بالبقاء في حالة راحة لمدة 2ساعة . وهكذا يتم فصل مركب النيترو عن الحمض المنهك . جزء من الحمض المنهك الذي له التركيب التالي :

HNO_3 0.3 % .

NO_2 0.4 % .

H_2SO_4 70 % .

H_2O 29 % .

يرسل إلى وحدة التركيز ، بينما يدار البقية إلى جهاز النيترة .

يغسل نترو الزايلين بالماء حتى يتحرر من الحمض (الاختبار يتم بورقة أحمر الكنغو) ومن ثم يمزج بـ 150 لتر من 30 % من محلول هيدروكسيد الصوديوم عند الدرجة 70°م ومن ثم يبعد أي نيترو زايلينول ناتج عن الأكسدة.

بعد ذلك يمزج نيترو الزايلين مع 50 كغ من كربونات الصوديوم ويمرر عبر المزيج لإزالة المركبات الطيارة غير المنيترة . يذوب كربونات الصوديوم في الماء وينفصل المحلول المائي المتشكل عن نترو الزايلين . يغسل نترو الزايلين مرة أخرى ، وهذه المرة ، يغسل مرتين بـ 2.5–3 % من محلول NaOH في درجة حرارة 60°م . وأخيراً بالماء حتى يصبح خالياً تماماً من القلويات . ومن 100 كغ من الزايلين يمكن الحصول على 25كغ من نترو الزايلين والذي يبلغ 88.5 % من المردود النظري .

تنقية TNX :

إن لم يتم تحضير ثلاثي نترو ميتا الزايلين من الزايلين *m* النقي ، فإن عملية غسل بسيطة بالماء الساخن تكون كافية للحصول على منتج ذو نقاوة عالية . و إلا فإن إبعاد المكونات الزيتية بواسطة الطرد المركزي الساخن تكون ضرورية . التنقية الإضافية بواسطة غسل المنتج في الطارد المركزي بمذيبات عضوية (الكحول ، البنزين) قد تستخدم .

وفي مرحلة تالية لقابلية الذوبان العالية لمشتقات النيترو لبارا وأورثو الزايلين ، تزال هذه المركبات بشكل أساسي وقد تستخدم عملية غسل سلفيت الصوديوم . وبالنسبة لـ Kravchinskii ، فإن تحريك ثلاثي نترو *m* الزايلين بـ 7–9 % من محلول سلفيت الصوديوم في الدرجة 70°م لمدة 4 ساعات يؤدي إلى إبعاد كامل للمنتجات الزيتية . إلا أن الخسارات التي سببتها هذه العملية قد تكون ملحوظة (15–25 %) .

التجفيف :

ينقى ثلاثي نترو *m* الزايلين كما ذكرنا أعلاه والحاوي على 13–18 % من الماء ومن ثم يجفف في نفق أو في غرف مجففة في الدرجة 60 – 70°م حتى يهبط محتوى الماء إلى 0.1 % وتستغرق هذه العملية 12–24 ساعة وذلك بالاعتماد على نمط ونموذج المجفف . ويكون المنتج النهائي مسحوق بلوري ذو لون أصفر شاحب .

ثانياً . مشتقات النيترو لنظائر البنزين المتجانسة

آ . مشتقات النيترو للميسيتيلين Mesitylene

يعتبر ثلاثي نترو الميسيتيلين هاماً كمادة انفجارية وذلك لأن المادة الخام – الميستيلين – من السهل الحصول عليها بواسطة مفاعلة الأسيتون مع حمض الكبريت (Kane) . إلا انه وكما أكده Tishckenko فإن المردود من التفاعل لا يتجاوز 27 % من المردود النظري . وقد وجد Ipatiyev أن الميستيلين يمكن الحصول عليه بمردود يصل إلى 36 % وذلك بمفاعلة الأسيتون مع كلوريد الهيدروجين في ضغط جوي يبلغ 100 ضغط جوي .

وقد وجد Sucharda وKuczynski أن المردود يمكن أن يزداد إلى 47 % وذلك بمفاعلة كلا المركبين في أنابيب مغلقة وفي الدرجة 145–195°م .

حصل Cahours على ثلاثي نترو الميستيلين بمفاعلة الميستيلين مع مزيج من حموض النيتريك والكبريت . وبإعادة التجارب والاختبارات حصل A.W هوفمان على ثاني نيترو الميستيلين كذلك .

تتم عملية نيترة الميستيلين إلى ثاني وثلاثي نترو الميستيلين بسهولة كبيرة :

(4)

يمكن الحصول على ثاني نترو ميستيلين بواسطة إذابة الميستيلين في حمض النيتريك المدخن وتتبع بإضافة الماء الذي يسبب ويؤدي بثاني نترو الميستيلين لأن يترسب . ومن أجل تحضير ثلاثي نترو الميستيلين بواسطة طريقة Blanksma يذاب الميستيلين في حمض الكبريت (حيث تحدث عملية سلفنة جزئية) ويضاف المحلول على حمض النيتريك (الوزن النوعي 1.52) ليترسب بعدها ثلاثي نترو الميستيلين كبلورات بيضاء اللون ، مذابة بالمذيبات العضوية فقط وبصعوبة . قام Kholevo بنيترة الميستيلين بالمزيج المنترج (27 % HNO_3 ، 69 % H_2O ، 4 % من H_2O) ليعطي ثلاثي نترو الميستيلين .

إن القدرة الانفجارية لثلاثي الميستيلين تكون منخفضة إلى حد ما ، وهي من ترتيب وتسلسل DNT إن حساسيتها للارتطام تكون عالية نسبياً ، وهي من ترتيب TNX . وأعلى بكثير من حساسية DNT . ويمكن شرح هذا بسبب وجود العدد الممكن الكبير من المواد المستبدلة على الحلقة .

ب . مشتقات النيترو لإيثيل البنزين

يكون إيثيل البنزين دوماً موجوداً في الزايلين الخام وفي النفتا المذيبة . وبما أن نقطة غليان إيثيل البنزين (136°م) مماثلة لنقطة غليان *P* الزايلين ، فإنه من الصعب فصلهما عن بعضهما ويمكن القيام بذلك بواسطة التبريد ، حيث تبلغ نقطة التجمد لإيثيل البنزين −94.9°م .

حصل Fitting و Tollens على إيثيل البنزين بواسطة التصنيع من كلورو البنزين وكلوريد الإيثيل . وفي البداية اعتقدا أنه الزايلين (وقد اعتمدوا في وجهة نظرهم هذه على نقطة ودرجة غليانه) . إلا أن المادة لم تعطي منتجاً بلورياً عندما تتم نيترته كما في حالة الزايلين ، وإنما حصلوا على منتج زيتي استطاعوا من خلاله الاستنتاج أن " إيثيل فينيل " الذي حصلوا عليه لم يكن الزايلين . حصل

Beilstein و Kuhlberg بواسطة نيترة إيثيل البنزين مع مزيج من حمض النيتريك والكبريت وفي درجة حرارة منخفضة على اثنين من المنتجات الزيتية والتي ثبت بأنها :

o و *p* نترو إيثل البنزين . ومؤخراً حصل كل من Weisweiller و Schultz و Sander على 2،4 ثاني نترو إيثيل البنزين و 2،4،6 ثلاثي نيترو إيثيل البنزين :

$$C_2H_5-C_6H_3(NO_2)_2 \qquad C_2H_5-C_6H_2(NO_2)_3$$

تم الحصول على 2،4 ثاني نيترو إيثيل البنزين (بدرجة غليان 167.5°م وعند ضغط جوي يبلغ 13 ملم زئبقي وبدرجة انصهار +4°م) بواسطة مفاعلة إيثيل البنزين مع مزيج مؤلف من جزأين من حمض الكبريت (بوزن نوعي 1.84) وجزء واحد من حمض النيتريك (بوزن نوعي 1.43) . وبعد أن يهدأ التفاعل ترفع درجة حرارة التفاعل إلى 125−130°م ويحتفظ بها عند هذه الدرجة لمدة 10 دقائق .

ومن أجل تحضير ثلاثي نيترو إيثيل البنزين (بدرجة انصهار 37°م) تتم معالجة إيثيل البنزين بمزيج من حمض النيتريك (بوزن نوعي 1.525) و 30 % أوليوم ويتم ذلك بداية عند الدرجة 0°م بعد ذلك ترفع درجة الحرارة إلى 0°م ويحتفظ بها عند هذه الدرجة لمدة 15−20 دقيقة .

وبعد التبريد ، يتبقى ثلاثي نترو إيثيل البنزين المتشكل في المحلول . وبواسطة سكب الأخير على الماء ينفصل المنتج الزيتي الذي يتصلب فيما بعد ليشكل كتلة بلورية ، ويشكل ثلاثي نترو إيثيل البنزين مع النفتالين والأمينات العطرية (مثل الأنيلين) مركبات إضافة .

وتكون القدرة الانفجارية لثلاثي نترو البنزين إلى حد ما منخفضة ، ولذلك يكون المركب نفسه بلا قيمة . إلا أنه يكون من بين المركبات الرئيسية للنفتا– المذيبة– النيترو السائلة وتستخدم أحياناً كمادة مكونة في أثناء تحضير الخلطات الانفجارية . يستحصل على *p* نترو إيثيل البنزين كمادة متوسطة في تصنيع كلورأمفينكول (كلورو ميسيتن) .

ج . نيترو النفتا المذيبة :

إن الصعوبات التي واجهها العلماء في فصل المكونات الكيماوية عن القطفات الأعلى من الزيت الخفيف والقطفات الأدنى من الزيت المتوسط ، قد حفزت الانتباه لإجراء محاولات للنيترة المباشرة للنفتا المذيبة ، وهذا الاسم يعطى إلى خليط من المشابهات مؤلفة من : الزايلين ، إيثيل البنزين , الكومين المزيف Pseudo-Cumena , (1،2،4 ثلاثي ميثيل البنزين) , إيثيل التولوين , والميستيلين .

يستحصل على المزيج كقطفة تغلي ضمن المجال 120–175°م . ويجب نترجتها بعناية وحرص كبير ، وذلك لأنها تتفاعل بشدة مع حمض النيتريك وحمض الكبريت . وقد ذكرت تقنيات النيترة في عدد من براءات الاختراع Blechner Dahmen ، Lopez ، وDistler ، Scultz .

وفي معظم الدراسات في هذا الموضوع ، تكون درجة الحرارة في المرحلة الأولى من النيترة 25 – 30 °م و 80°م في نهاية العملية . يحضر مزيج النيترة من حمض الكبريت المركز (بوزن نوعي 1.84) وحمض النيتريك (بوزن نوعي 1.50) . إن المنتج يكون مزيجاً من الزيت مع مادة صلبة ، والكمية المأخوذة من الأخير تعتمد على القطفة المستخدمة من النفتا – المذيبة .

وهكذا فقد أعطى Blechner ، Lopez وDistler البيانات والمعطيات التالية حول نيترة القطفات المتعددة من النفتا–المذيبة (الجدول 93) .

TABLE 93

Fraction boiling within the temperature range, °C	Average yield	
	solid substance, %	oily substance, %
140–145	80	20
150–155	40	60
160–165	100	–

ولوقت قصير ، كانت مركبات النيترو للنفتا المذيبة تستخدم كمكون للتراكيب الانفجارية . كذلك تم استخدام القطفات السائلة للمادة المنيترة في تصنيع متفجرات التعدين وحتى في تصنيع المسحوق غير المدخن وذلك كمذيب انفجاري لنترو سيليلوز . وفي الحالة الأخيرة تعمل مركبات النيترو للنفتا المذيبة كبديل لجزء من نترو جليسيرين . وهذا النموذج من المسحوق غير المدخن تم تصنيعه كذلك في بولندا في الفترة الواقعة مابين الحربين العالميتين (Kardaszewicy ، Markiewicz و Smisiewicz) .

د . هكسا نترو ستلبين

$$(O_2N)_3C_6H_2-CH=HC-C_6H_2(NO_2)_3$$

تم الحصول على هكسا نترو ستلبين النقي (بدرجة انصهار 211°م مع التفكك) من قبل Wetter S.Reich و Widmer وذلك بمعالجة بروميد ثلاثي نترو البنزيل المغلي مع هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي .

$$2O_2N-C_6H_2(NO_2)_2-CH_2Br + 2KOH \longrightarrow O_2N(NO_2)_2C_6H_2-CH{=}HC-C_6H_2(NO_2)_2NO_2 + 2KBr + H_2O$$

هـ . مشتقات النيترو لثاني فينيل

تتم نيترة ثاني فينيل بحمض النيتريك وبوجود حمض الخل ليشكل مزيج من مشتقات أحادي النيترو :

4–نترو ثاني فينيل
بدرجة انصهار ْ114 م

2–نترو ثاني فينيل
بدرجة انصهار ْ37 م

وبواسطة الغلي بحمض النيتريك (98 %) أو بمزيج من حموض النيتريك (77 %) وحمض الكبريت ، يعطي ثاني فينيل مزيجاً من َ2،4 وَ4،4 ثاني نترو ثاني فينيل .

بدرجة انصهار ْ233 م

بدرجة انصهار 93–ْ94 م

وبواسطة النيترة المباشرة لا يمكن تقديم أكثر من أربعة مجموعات نترو إلى ثاني فينيل ، ويتشكل 2،4،2َ،4َ رباعي نترو ثاني فينيل (Losanitsch ، Ullmann و Bielecki) .

NO_2 NO O_2N NO_2

بدرجة انصهار 163° م

ولا يستعمل هذا المركب في هذه الأيام في صناعة المتفجرات وذلك لأن قدرته الانفجارية تكون أعلى بقليل من قدرة ثاني نترو البنزين الانفجارية ، بينما تكون درجته الانصهارية عالية جداً ، ويتوفر ثاني فينيل المادة الخام اللازمة لتصنيعه بكميات صغيرة فقط .

ومشتق هكسا نترو الخاص به : 2،4،2َ،4َ،6َ هكسا نترو ثاني فينيل قد لفت الانتباه كثيراً كمادة انفجارية :

NO_2 NO_2 O_2N NO_2 NO_2 NO_2

بدرجة انصهار 238° م

وقد يستحصل على المركب بواسطة طريقة Ullman و Bielcki التي تتألف من تسخين كلوريد البكريل مع مسحوق النحاس في مذيب ذو درجة غليان عالية مثل : نيترو البنزين أو التولوين أو الزايلين .

إن القدرة الانفجارية تكون أعلى من القدرة الانفجارية لهكسا نترو ثاني فينيل الأمين (الهكسيل) بنسبة 10 % تقريباً . وبالنسبة لبراءة الاختراع لـ Sprengstoff A.G.Carbonit فإن الرقم الاختباري لكتلة الرصاص في المنتج

تبلغ 360 سم^3 . كم أن درجة حرارة البدء للمادة الانفجارية تكون عالية بحيث تزيد عن 320°م . وتمتاز بكونها أقل سمية من الهكسيل . ومن جهة أخرى فإن تطبيقها يتحدد بكافة تصنيعها التي تتطلب كلوريد البكريل . وبسبب درجة انصهاره العالية فلا يمكن استخدامها بالحالة المصهورة ويجب إما أن تضغط أو أن تستخدم كمادة مضافة في الخلطات الصهورة مع مركبات نترو أخرى .

و . نيترة الخلطات

خلال الحرب العالمية الثانية تم تطوير طريقة تحضير خلطات من مركبات النيترو (مثل TNT وTNX أو TNT وتيتريل .) من قبل الألمان . وتتألف هذه الطريقة من نيترة المركبات المنيترة الدنيا المماثلة وأما الخليط من أحادي نترو التولوين + أحادي نترو الزايلين بشكل أساسي فإنه تتم نيترته على مرحلتين ليشكل مركبات ثلاثي النيترو . وبهذه الطريقة فإن المنتج الحاوي على 20 % من TNX و80 % من TNT قد تم الحصول .

تم تحضير مزيج مؤلف من 45جزء من TNX و 50 جزء من التيتريل بواسطة مزج أحادي نترو الزايلين وثاني نترو ميثيل الأنيلين بنسب مناسبة ومن ثم نيترتها . وقد أضيف إلى منتج النيترة ، مادة TNT بكمية مناسبة من أجل الحصول على مزيج مؤلف من 45 % من ثلاثي نترو الزايلين ، 50 % من التيتريل و 5 % من TNT . ينصهر المزيج عند الدرجة 80°م ولا يحتاج للغسل بمحلول بيكربونات الصوديوم ، كما في حالة TNT ، إذ أن غسل بسيط بالماء الساخن سوف يكون كافياً . وبهذا تم البرهنة على أن المزيج بديل دقيق لـ TNT.

ثالثاً . مشتقات النيترو للبولميرات

خلال الحرب العالمية الثانية ، تم إجراء العديد من البحوث والدراسات على مواد بولميرية صناعية بشكل كامل بديلة للبولميرات شبه الصناعية مثل نترو

السيللوز . وقد ارتبطت هذه البحوث بالتطور الواسع في صناعة اللدائن والتي بدأت قبل الحرب العالمية الثانية بوقت قصير ما تزال تتطور وبخطىً واسعة .

آ . نترو بولي السيترين

إن الدراسات حول نيترة بولي السيترين تعود إلى عام 1845 ، عندما قام Blyth وهوفمان بتجارب واختبارات تتضمن مفاعلة حمض النيتريك المغلي مع بولي السيترين الشفاف والذي تم الحصول عليه من السيترين ذو الأصل الطبيعي وبشكل أساسي من راتنج Styrax . أن المنتج المحضر يحتوي على 10.6 % . وخلال الحرب العالمية الثانية تابع العلماء الدراسات والبحوث ، فقد قام G.Bachman وأتباعه بنيترة بولي السيترين بحمض النتريك (بوزن نوعي 1.50) وحصلوا على منتجات ذات درجات متعددة من النيترة وذلك بالاعتماد على درجة حرارة النيترة ، ففي درجة الحرارة 50°م يستحصل على منتج حاوي على 10.0 % من N ، بينما يحتوي المنتج في درجة الحرارة 150°م على 11.2 % من N .

وقد أجريت العديد من البحوث والدراسات والتي قام بها zenftman الذي أثبت أن تأثير حمض النيترة على بولي السيترين يجب أن يكون مقتصراً على نيترة الطبقة السطحية من حبيبات البولمير فقط ويبقى الجزء الداخلي من الحبيبات غير متأثر . والشرط اللازم للحصول على النيترة الكاملة للمادة هو استخدام مزيج النيترة الذي يذيب بشكل كامل البولمير . وبالنسبة لـ zenftman فإن خلطات النيترة ذات التركيب الذي يتراوح من التركيب اللامائي .

I
- HNO_3 70 %
- H_2SO_4 30 %

إلى التركيب الحاوي على الماء :

II
- HNO_3 70 %
- H_2SO_4 30 %
- H_2O 12 %

هي مذيبات جيدة لبولي السيترين . ويمكن الحصول على منتج حاوي على 14.4 % من N مع خلطات من النموذج (I) ، بينما يعطي المزيج من النموذج (II) منتجاً بمحتوى حوالي 9.4 % من N .

تتم نيترة البولي السيترين حسب الطريقة التالية : حيث يضاف بولي السيترين المطحون بشكل دقيق إلى مزيج حاوي على :

HNO_3	73 % .
H_2SO_4	26.5 % .
H_2O	0.5 % .

ويحتفظ بدرجة الحرارة عند الدرجة 18°م وذلك بواسطة التبريد .

إن نسبة بولي السيترين إلى الحمض هي : 1 : 20 . بعد كل هذا يمكن إضافة البولمير ، ويسمح لدرجة الحرارة أن ترتفع إلى 20°م . وبعد مرور ساعة واحدة من التحريك يصبح البولمير مذاباً بشكل كامل في الحمض . وبعد 4ساعات من بدء عملية النيترة ، يصب المحلول على الماء . يترسب بعد ذلك نترو بولي السيترين على شكل خيوط رفيعة والذي يغسل بالماء ، ويطحن في أسطوانة ذات كرات ، ومرة ثانية يغسل بالماء الساخن (90–95°م) . ومن 100 غ من البولي السيترين ، يمكن الحصول على حوالي 33 غ من المنتج المنترج الحاوي على 13.4 % من N . وقد تبين بواسطة التحليل أنه حتى ضمن أقسى الشروط من النيترة فإنه يمكن فقط تقديم مجموعتي نترو إلى حلقة البنزين. وكما أوضحت طريقة أكسدة نترو بولي السيترين إلى حمض نترو البنزويك المماثل (مع MnO_2) في حمض الكبريت ، فإن الاستبدال يحدث في المواقع –4 وفي مواقع 4،2 من حلقة البنزين ، وذلك حسب رأي Zenftman

وبالتالي يمكن للمرء أن يستنتج ، أنه خلال نيترة بولي السيترين ، تأخذ مجموعات النيترو الأولى موقع بارا إلى مجموعة فينيل وبعد ذلك يخضع جزء من الحلقات لعملية نيترة أخرى ، حيث تأخذ مجموعات النيترو التالية موقع أورثو .

وخلال عملية النيترة يخضع بولي السيترين لانحلال وتفسخ جزئي إلى حد يُعتمد فيه على شروط وظروف النيترة ويكون ذلك كبيراً وعظيماً في بداية التفاعل . إن نترو بولي السيترين يكون ذواباً في 90 % من حمض النيتريك ، نترو جليسرين ، نترو البنزين وهكسانون الحلقي ، فهو يحترق بدون انصهار . ويقترح Zeftman و Mackan بضرورة الاستفادة من هذه الميزة وذلك باستخدام المنتج كرباط قابل للاحتراق من أجل الخلطات الانفجارية بدلاً من نترو السيللوز وقد تفحص Médard الميزات الانفجارية لنترو بولي السيترين الحاوية على 13.9 % من N ، بمعنى آخر ، تلك المؤلفة من حوالي 90 % من ثاني نترو و 10 % من مركب أحادي النيترو . وقد قارن في بحوثه ودراساته نترو بولي السيترين مع ثاني التولوين ووجد أن الأول هو الأقل قوة إنفجارية والأقل حساسية للإرتطام .

يبلغ معدل انفجار نيترو بولي السيترين ذو الكثافة 0.25 في أنبوب فولاذي بقطر 36–42 ملم ، 1510 م / ثانية فقط .

إن كثافة نيترو بولي السيترين تكون منخفضة جداً ، وذلك بسبب ميزته الموبرة fluffness . وقد اقترح Medard استخدامه في صناعة متفجرات التعدين كنترات الأمونيوم ذات الكثافة المنخفضة وبالتالي ذات القوة المنخفضة نسبياً ، والأرقام التالية تعطي بعض الفكرة عن خلطات كهذه :

نيترو بولي السيترين	15 %	12.75 % .
نترات الأمونيوم	85 %	72.75 % .
كلوريد الصوديوم	–	15 % .
الكثافة	0.6	0.72
اختبار تمدد الكتلة الرصاصية (حمض البكريك = 100)	–	120
معدل الانفجار	–	2720 م / ثانية .

كما أن المحاولات لتحضير نيترو بولي السيترين بنيترة السيترين والتي تتبغ ببلمرة مشتقات النيترو قد فشلت . وعلى الرغم أنه كان من الممكن الحصول على

المركب الكيماوي مستقل الجزيئات 2،4،6 ثلاثي نترو السيترين (Wiley ، Behr) ، إلا أن كل محاولة قد جرت لبلمرته قد فشلت .

ويمكن فهم هذا في ضوء الحقيقة التي تقول أن مركبات النيترو العطرية تمنع عمليات البلمرة وبشكل مماثل فإن 2،4 ثاني نترو السيترين لم تتم بلورته . وقد تم تحضي 2،4،6 ثلاثي نترو السيترين من قبل هؤلاء العلماء من ثلاثي نترو التولوين وذلك حسب سلسلة التفاعلات السابقة .

CH$_3$ / O$_2$N / NO$_2$ / NO$_2$ $\xrightarrow{CH_2O+NH(C_2H_5)_2}$ CH$_2$CH$_2$N(C$_2$H$_5$)$_2$ / O$_2$N / NO$_2$ / NO$_2$ $\xrightarrow{CH_3I}$

CH$_2$CH$_2\overset{+}{N}$(C$_2$H$_5$)$_2$ CH$_3$I$^-$ / O$_2$N / NO$_2$ / NO$_2$ $\xrightarrow{Ag_2O}$ CH=CH$_2$ / O$_2$N / NO$_2$ / NO$_2$

وقد قام Bonecki و T.Urbanski بتحضير نفس المادة ، كذلك من 2،4،6 ثلاثي نترو التولوين ولكن بطريقة مختلفة .

CH$_3$ / O$_2$N / NO$_2$ / NO$_2$ $\xrightarrow{CH_2O}$ CH$_2$CH$_2$OH / O$_2$N / NO$_2$ / NO$_2$ $\xrightarrow{pocl_2}$

CH$_2$CH$_2$CL / O$_2$N / NO$_2$ / NO$_2$ $\xrightarrow{NH(C_2H_5)_2}$ CH$_2$CH$_2$N(C$_2$H$_5$)$_2$ / O$_2$N / NO$_2$ / NO$_2$ etc

والخطـوات التاليـة تكـون منـاظرة للخطـوات المـذكورة سـابقاً . وقـد تشـكل ثلاثـي نترو السيترين ذو النقوة العالية ضمن درجة انصهار 140°م .

الفصل الحادي عشر

مشتقات النترو نفثالين

أولاً : معلومات عامة

من السهل نترجة النفثالين أكثر من البنزين ، ويمكن تقديم مجموعة نترو واحدة أو اثنتين بسهولة إليها . وتدخل المجموعة الأولى إلى الموقع -α وتأخذ المجموعة الثنائية الموقع α على الحلقة التي لا تملك مواد مستبدلة . يتشكل أيسومر بمجموعة نترو في الموقع (3) على نفس الحلقة بكمية غير هامة .

كما أن تقديم مجموعة النترو الثالثة يؤدي إلى تشكل أيسومرات متعددة .

وقد أسس Armstrong وWynne قاعدة مبدئية وعملية :

a- لن تدخل مجموعة أخرى إلى موقع مجاور لمجموعة النترو .

b- كما أن مجموعة أخرى سوف تميل للدخول إلى النويات في موقع peri بالنسبة لمجموعة النترو α .

وضمن هذه الشروط القاسية لعملية النيترة يمكن تقديم مجموعة نترو أخرى إلى جزئي النفثالين . وبالتناظر مع قواعد الاستبدال في البنزين الذي يعتمد على نظرية الرنين ، وبالأخذ بعين الاعتبار أن موقع quinonoid في النفثالين المتصلة 1 و2 هي 2،4،5،7 و1،6،8 فإنه يمكن إنشاء وتأسيس قاعدة استبدال أقل عملية واختبارية .

وقد أعطى Donaldson مثالاً يوضح فيه أنه في 1،8 ثنائي نترو نفثالين ، تكون المواقع 3 و6 الأقل إخماداً للفاعلية الكيماوية وتؤدي النيترة إلى 1،3،6،8 رباعي نترو نفثالين . وحيثما يبقى موقعين مفتوحين ، فإن الموقع α يظهر فعالية ونشاطاً أكبر وذلك بسبب طبيعة حلقة النفثالين والحالة الهامة التي يجب أن نذكرها هي أن 1،5 ثنائي نترو نفثالين ، فيها المواقع 3 و7 فقط الخامدة كيماوياً . والمنتج الرئيسي لنيترة 1،5 ثنائي نترو النفثالين هو : 1،4،5 ثلاثي نترو نفثالين وليس 1،3،5 مما هو متوقع . وقد أدى هذا بـ Hodgson وWard إلى التوصل

إلى خلاصة مفادها أن الهجين (الخليط هيدروكربوني) المسيطر في 1،5 ثنائي نترو النفثالين هو :

NO_2

NO_2

وهي تفضل الاستبدال الحساس للتركيز الالكتروني في الموقع 4 . وهناك اتجاه حديث نحو قاعدة الاستبدال التي تتألف من حسابات مدارية جزيئية .

يتم نترجة المشتقات المزودة بمجموعات نترو B بسهولة أكبر من المشتقات الأخرى . وقد عزا Hodgson هذا الأمر للاقطبية الالكترونية العالية لمجموعات النترو –B وخاصة بوجود المواقع a الخالية والتي يكون من السهل إستبدالها . وقد لخص Hodgson نتائج نترجة ثنائي نترو النفثالين (الجدول 94) .

TABLE 94

Starting material	Trinitro derivatives	Tetranitro derivatives
1,3-	1,3,8-	1,3,6,8-
1,4-	1,4,5-	1,3,5,8- and 1,4,5,8-
1,5-	1,4,5- and 1,3,5-	1,3,5,8- and 1,4,5,8-
1,6-	1,3,8-	1,3,6,8-
1,8-	1,3,8-	1,3,6,8-
2,6-	none	1,3,5,7-
2,7-	1,3,6-	1,3,6,8-

وعند الاختزال ، تهاجم عوامل اختزال الحمض مجموعة النترو -α ، بينما يختزل سلفيد الصوديوم والأمونيوم مجموعة النترو B .

وحتى نهاية الحرب العالمية الأولى وبضعة سنوات بعدها ، كانت تستخدم مشتقات النترو للنفثالين بشكل واسع في خلطات مع متفجرات أخرى . مثلاً : مع

نترات الأمونيوم (Schneiderite) أو مع مركبات نترو أخرى كحمض البكريك ، بالإضافة إلى كلوريت البوتاسيوم (Cheddit) .

وخلال الحرب العالمية الثانية ، لم تلعب هذه التراكيب أي دور هام وقد استخدمت بشكل كبير في فرنسا ، وفي الوقت الحاضر ، نادراً ما يستخدم نترو نفثالين في صناعة المتفجرات ، وذلك بسبب النقص في النفثالين . حيث يستخدم الأخير بكميات كبيرة في تصنيع حمض فتاليك وفي المواد المتوسطة للأصبغة القيّمة . إن الحاجة الكبيرة لحمض فتاليك والنقص في مواد تأمين النفثالين الكافية من أجل إنتاجه أدت إلى البحث الكثيف لدراسة عزل *o* - الزايلين وأكسدته إلى حمض فتاليك .

إن نترو نفثالين ليس مادة انفجارية ، ويظهر ثنائي نترو النفثالين ميزات انفجارية ضعيفة ويعتبر ثلاثي نترو نفثالين فقط مادة انفجارية حقيقية . إن رباعي نترو النفثالين يعتبر مادة انفجارية قوية مثل TNT ($Lenz_4$) .

إن مشتقات النترو للنفثالين لها ميزات عديدة منه : كونها سامة . وعلى الرغم من أن المردود من مشتقات النترو للنفثالين في ألمانيا كان مرتفعاً وعالياً خلال الحرب العالمية الأولى ، ولم يلاحظ حالات أخرى للتسمم . إلا أن تهيج العيون عند التعرض للبخار أو عند التماس مع محاليل من نترو نفثالين قد تم تسجيلها . وقد ترافق التهيج بمشاكل في النظر (Casper ، Silex ، Hanke ، Frank) .

لقد ذكرت عملية نترجة النفثالين في الدراسات حول تجارب واختبارات Laurent التي أجراهما بين الأعوام 1835−1842 . وعند غلي النفثالين مع حمض النيتريك ، حصل على مزيج من أحادي وثنائي وثلاثي نترو نفثالين . وفيما بعد ، كانت الدراسات الكيماوية تهدف إلى تأسيس وإقامة شروط يمكن ضمنها لنترو النفثالين أن يتشكل . ومن خلال الدراسات العديدة التي جرت حول هذا الموضوع . سوف نذكر بعضاً من أهم هذه الدراسات :

فقد حصل Piria بواسطة مفاعلة النفثالين مع حمض البكريك في درجة حرارة الغرفة لمدة 5–6 أيام على أحادي نترو النفثالين . كما قام Roussin بتحضير مزيج من أحادي وثنائي نترو النفثالين والذي كان قادراً على فصله بالاستفادة من حقيقة أن الأخير لا يكون ذواباً في ثنائي سلفيد الكربون وقد حصل Troost على نترو وثنائي نترو النفثالين بواسطة النيترة المتعاقبة (المتتالية) للنفثالين وقد وجد Darmstädter و Wichelhaus أن ثنائي نترو النفثالين المستحصل عليه . هكذا كان خليطاً من نظيرين . وهناك دراسات أكثر تفصيلاً أجراها d'Aguiar والذي تفحص النتائج التي تم التوصل إليها مسبقاً . وقام بعزل مشتقات النفثالين التالية :

اثنين من ثنائي نترو النفثالين α و B .

ثلاثة من ثلاثي نترو نفثالين α و B وما يسمى بـ " δ " .

واثنين من رباعي نترو نفثالين α و B .

كما قام كل من Beilstein و Kuhlberg و Beilstein و Kurbato بإعادة تفحص واختبار طرق تحضير مشتقات ثنائي النترو للنفثالين وميزاتها وقد حصلوا على منتج جديد وهو Y ثلاثي نترو نفثالين . إن تركيب α و Y و δ ثلاثي نترو النفثالين بالإضافة إلى $B - \delta$ و Y رباعي نترو نفثالين قد حدده Will . وقام Friedlander بتوسيع هذه الاختبارات حول B ثلاثي نترو النفثالين . إلا أن Dimroth و Ruck وجدا أن بعضاً من بيانات Will تتطلب التصحيح : حيث أن 1،2،5 ثلاثي نترو النفثالين (δ حسب رأي Will) لا يتوجد ويمتلك δ رباعي نترو نفثالين البنية 1،4،5،8 وليس البنية 1،2،5،8 كما اقترح Will .

إن الظروف والشروط التي يتم ضمنها تشكل أحادي وثنائي وثلاثي ورباعي نترو النفثالين قد درست بالتفصيل من قبل Patart في العمل الاختباري المكثف الذي قام به وبتطبيق شروط مماثلة ، (ونقصد بها درجة الحرارة والزمن) من أجل نترجة النفثالين مع خلطات نترجة متعددة ، حدد Patart تركيب وبنية

المنتجات (عدد مجموعات النترو) من الضغوط التي قدموها في القنبلة المانومترية .

والضغوط التي تم تقديمها بواسطة المواد النقية هي :

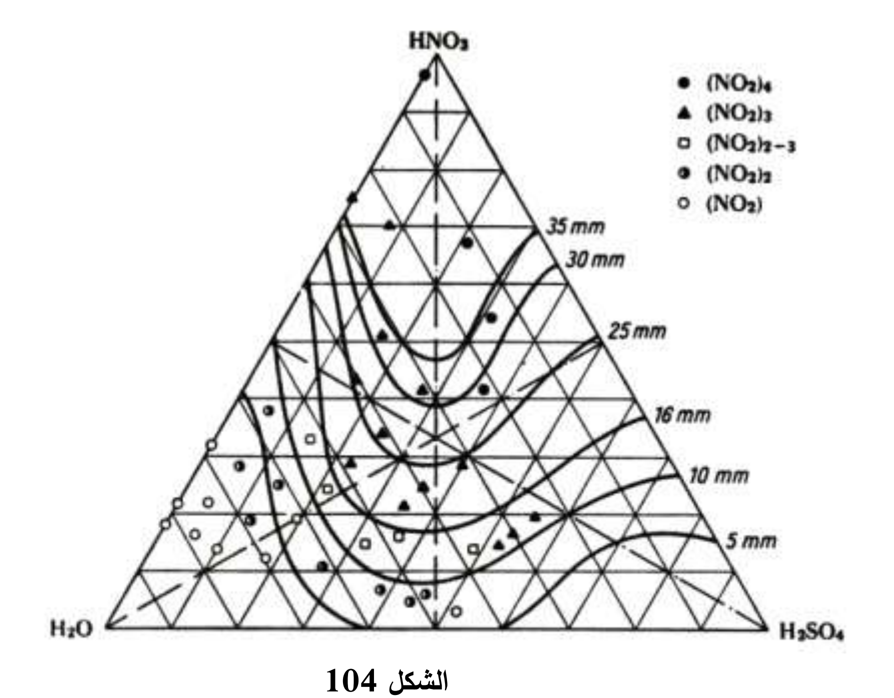
نترو نفثالين (MNN) : 927 كغ / سم^2 .

ثنائي نترو النفثالين (DNN) : 2296 كغ / سم^2 .

ثلاثي نترو النفثالين (TNN) : 3280 كغ / سم^2 .

رباعي نترو النفثالين (رباعي NN) : 3793 كغ / سم^2 .

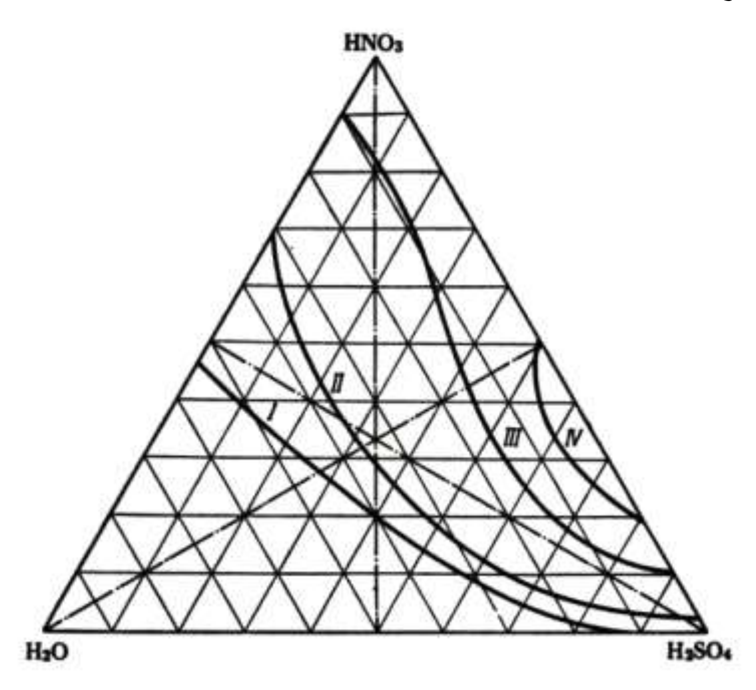
تم إجراء اختبارات مماثلة مع منتجات نترجة ثنائي نترو النفثالين . وفيما بعد استخدم SapoZhniko بيانات Patart الخاصة بالرسم البياني المثلثي والذي يمثل نترجة النفثالين (الشكل 104) . وفي الشكل 105 و106 توضح منحنيات نترجة نفثالين وثنائي نترو النفثالين (باسكال [21]) .



الشكل 104

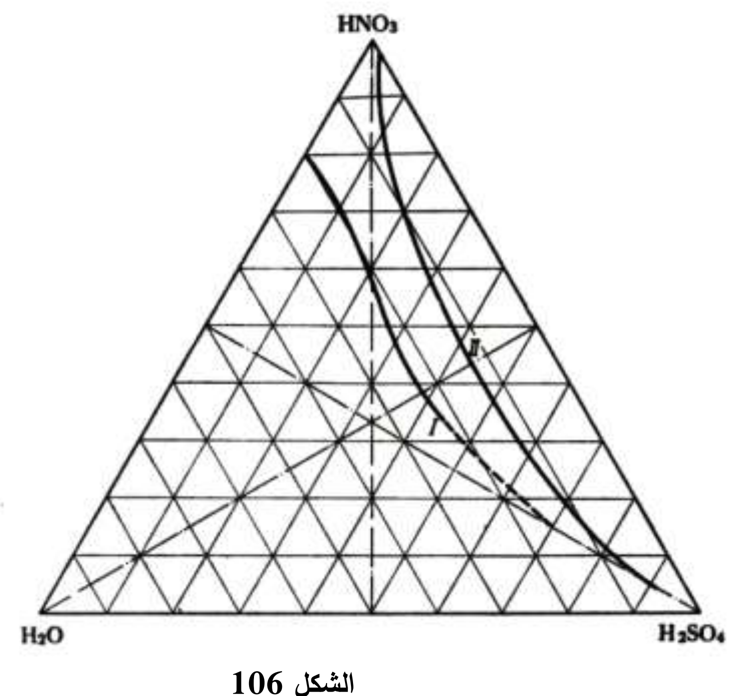
قام بالتجارب حول نترجة النفثالين بثنائي أكسيد النتروجين العالم Leed ومؤخراً العالم Topchiyev .

وقد حصل الأخير في أثناء تجاربه تحت شروط نترجة متنوعة على منتجات متنوعة .



الشكل 105

فقد حُصل في درجة حرارة الغرفة ومع زيادة من ثنائي أكسيد النتروجين على α نترو نفثالين بمردود يزيد عن 96 % وفي الدرجة 60°م تشكل 1،5 ثنائي نترو النفثالين بمردود (12 %) مع α نترو نفثالين (بمردود 80 %) . وفي الدرجة 150°م ، بالإضافة إلى هذه ، (وبمردود 30 % و 36 %) تم الحصول على 1،8 ثنائي نترو النفثالين وكمية معينة من 1،3،8 ثلاثي نترو النفثالين (وبمردود 18 % و2 %) قام Lantz بدراسة نترجة حموض سلفونيك النفثالين (حموض السلفونيك الأحادية والثنائية والثلاثية) . وقد أقر أنه لا يحصل استبدال لمجموعات السلفونيك بمجموعات نترو . وباستخدام خلطات نترجة مركزة ، كان قادراً على تقديم مجموعات نترو بحيث يصل عدد كل من مجموعات SO_3H وNO_2 إلى 4 كحد أقصى .



الشكل 106

أولاً . أحادي نترو مشتقات النفثالين :

هناك نظيرين معروفين وهما النظيرين أحاديي النترو : α وB .

NO_2 NO_2

a β

يشكل نترو النفثالين α (بدرجة إنصهار 60-61°م وبدرجة غليان 304°م) أو MN أو MNN إبر صفراء باهتة لها رائحة مميزة كرائحة مركب النترو . وهي غير ذوابة في الماء ولكنها تذوب بسهولة بواسطة أغلب المذيبات العضوية. ويعطي α نترو النفثالين مركبات جزيئية مع حمض البكريك ، وثلاثي نترو التولوين ، نترو مانيت (المذكور في الفصول التي تعالج هذه المتفجرات) .

وعندما تتم النيترة بشكل مباشر ، يعطي النفثالين α نترو نفثالين مع كميات ضئيلة من ß نترو نفثالين . ويمكن الحصول على β نترو نفثالين (بدرجة انصهار 79°م) بواسطة طريق غير مباشر من β نفتيل أمين وبالتالي ، فلن يكون هناك أي استعمال عملي .

وحسب رأي Patart ، يتشكل α نترو نفثالين كنتيجة لنيترة النفثالين مع خليط مؤلف من HNO_3 30−50% ، H_2SO_4 0−30% ، H_2O 40−50%.

وكما أوضح باسكال ، فإن α نترو نفثالين يشكل مع النفثالين مادة تصلبية تنصهر عند الدرجة 36.7°م تحتوي المادة التصلبية على 26.5 % من النفثالين . وخلال المرحلة الأولى من النيترة ، عندما يكون هناك نفثالين وα نترو نفثالين في جهاز النيترة ، فإنه يجب الحفاظ على درجة حرارة تفوق 36.7°م (مثلاً عند 40−50°م) وذلك لحفظ المادة المنيترة في حالة مصهورة .

وعند هذا الحد ، ينصح ببعض طرق النيترة التي تقدم إلى جهاز النيترة كميات معينة من نترو نفثالين من الدفعة السابقة وذلك قبل أن تبدأ العملية . وبعد أن تتم نترجة معظم النفثالين ، يجب رفع درجة الحرارة في جهاز النيترة إلى 55−60°م وذلك لحفظ منتج النيترة في حالة مصهورة والذي سوف يسهل بشكل كبير عملية النيترة . يستخدم α نترو نفثالين كمكون للخلطات الانفجارية ، وعلى سبيل المثال مع حمض البكريك من أجل ملئ الطلقات وكذلك في المتفجرات المستخدمة في الألغام ومتفجرات الكلورات .

ثانياً . ثنائي نترو مشتقات النفثالين :

هناك ثلاثة نظائر لثنائي نترو نفثالين ، وهي مشتقات α نترو نفثالين وهي النظائر α (1،5) ، B(1،8) ، Y(1،3) .

NO_2 NO_2 NO_2 NO_2 NO_2 NO_2

Y بدرجة انصهار 144ْم ، β بدرجة انصهار 170–172ْم ، α بدرجة انصهار 215–216ْم

آ . خواصها الفيزيائية :

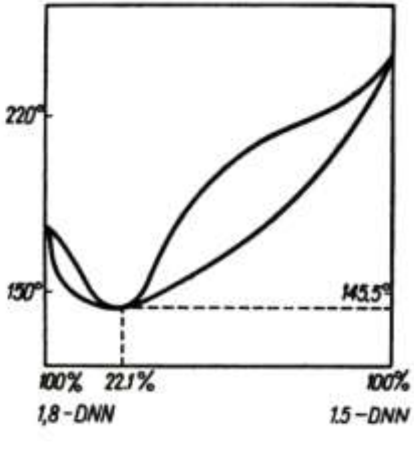
إن النظائر هي عبارة عن بلورات دقيقة ذات لون مائل للأصفر – رمادية (بلون الرمل) . إن لون المنتج التجاري يعتمد على نقاوته . حيث أن اللون المائل للأحمر الذي يغلب عليه قد يكون أحياناً دليلاً على وجود ثنائي أكسيد النتروجين ، ويقوم المنتج بامتصاصه .

TABLE 95
SOLUBILITY OF DINITRONAPHTHALENES

Solvent	Temperature °C	Solubility, %	
		1,8-dinitro-naphthalene	1,5-dinitro-naphthalene
Ethanol (anhydrous)	22	0.37	0.16
Ethanol 95%	19	0.06	0.06
Acetone	19	6.59	0.59
	boiling point	15.98	2.3
Acetic acid	boiling point	2.01	0.43
Chloroform	19	1.37	2.01
Dichloroethane	19	2.08	0.45
Benzene	50	0.06	0.02
Water	boiling point	0.07	insoluble

إن كل النظائر المذكورة تكون ذوابة في الكحول والإيثر . وتذوب بشكل سهل في البنزين ، التولوين ، حمض الخل ، الأسيتون والتربنتين . إن قابليات الذوبان لكلا النظيرين لثنائي نترو النفثالين ، مجموعة من البيانات التي جمعها العديد من العلماء في الجدول 95 (بعد Orlova) .

إن المنتج التجاري المستحصل عليه بواسطة نترجة α نترو النفثالين هو عبارة عن مزيج من النظائر 1،5 و1،8 مع محتوى صغير من النظير 1،3 . إن درجة الانصهار للمنتج تتراوح من 140–160°م ، ويستخدم من أجل تحضير المتفجرات أو من أجل نترجة أخرى ، بدون فصل النظائر . يفصل النظيرين 1،5 و1،8 فقط ، عندما يتوجب استخدامهما من أجل تصنيع المواد الوسيطة للأصبغة يكون الفصل بواسطة المذيبات المنتقاة والمختارة فمثلاً ثنائي كلورو إيثان يذيب النظير 1،8 بسهولة أكبر من النظير 1،5 وتحليلياً ، يمكن أن ينفصل 1،5 ثنائي نترو نفثالين عن النظير 1،8 بواسطة الفصل الكروماتوغرافي الورقي (وذلك بالامتزاز في طبقات مختلفة التلون) France . وتتألف الحالة المتنقلة من كحول الإيثيل الماء وحمض الخل .



الشكل 107

وحسب رأي باسكال ، فإن كلا النظيرين يشكلان محاليل صلبة تنتمي إلى نظام Roozeboome. وعندما يكون محتوى النظير "1،5" حوالي 22.1 % فإن

درجة انصهاره تكون أدنى درجة وهي 145.5°م (الشكل 107) . وهناك أنظمة أخرى يتم فحصها بالتحليل الحراري كما في الجدول(96).

TABLE 96

EUTECTICS WITH DINITRONAPHTHALENE:

1,5-DINITRONAPHTHALENE

The other component	% of DNN by weight	m. p. °C	Author
α-Nitronaphthalene	8	54.5	Pascal [21]
Picric acid	10	113.6	T. Urbański and Kwiatkowski [25]
1,3,5-Trinitronaphthalene	10	101	Pascal [21]
1,3,8-Trinitronaphthalene*	27	165	Pascal [21]
1,8-DINITRONAPHTHALENE			
α-Nitronaphthalene	6	44	Pascal [21]
Picric acid	43	93	T. Urbański and Kwiatkowski [25]
1,3,5-Trinitronaphthalene	22	88	Pascal [21]
1,3,8-Trinitronaphthalene*	52	135	Pascal [21]

* Minimum of Roozeboom system III.

ب . تركيب المنتجات التجارية :

وجد Patart أن ثنائي نترو النفثالين ذو الدرجة التجارية ، ولكونه مزيج من النظائر ، يمكن الحصول عليه بواسطة نترجة النفثالين أو α نترو النفثالين مع مزيج مؤلف من :

HNO_3 8−70 %

H_2SO_4 0−76 %

H_2O 16−30 % .

وكما بينت التجارب والاختبارات ، فإن النسبة الوزنية للنظائر تعتمد إلى حد كبير على درجة حرارة النيترة . وبالنسبة لباسكال ، يتشكل في الدرجة 70°م مزيج من 60 % من النظير (1،8) و40 % من النظير (1،5) ، وقد قرر Hodgson وWhitehurst أن نسبة ومعدل النظير (1،5) إلى النظير (1،8) هي $\frac{1}{2}$ وذلك عندما يتم نترجة النفثالين في الدرجة 0−35°م.

قام Ward و Hawkins بنترجة 1–نترو نفثالين بمزيج من حموض الكبريت (بوزن نوعي 1.84) والنيتريك (بوزن نوعي 1.42) عند نسبة حجمية تقدر بـ 1:4 في الدرجة 0°م ، وبالتالي فقد حصلوا على مزيج من 1،8 و1،5 ثنائي نترو نفثالين ، وتبلغ نسبهما 70 : 30 .

وقد أعطى 2–نترو نفثالين الذي تمت نيترته ضمن شروط مماثلة مزيجاً من 1،6 و1،7 ثنائي نترو نفثالين مع 1،3،8 ثلاثي نترو نفثالين عند نسبة ومعدل حوالي 9:52:42 .

وبالنسبة لـ Pictet فإن النيترة في درجة حرارة منخفضة حداً تتراوح من 50°م إلى –60°م بمزيج من حموض النيتريك والكبريت قد أدى إلى تشكل كمية كبيرة (حوالي 46 %) من النظير 1،3 .

وبالنسبة للعملية الألمانية (I.G.Ludwigshafen) فإن ثنائي نترو نفثالين التجاري يتألف من النظير 1،5 (20 %) والنظير 1،8 (53 %) وما تبقى هو عبارة عن مادة راتنجية (27 %) وقد تم الحصول على النظير "1،3" من 2،4 ثنائي نترو α نفتيل الأمين ، بعد أن أزيلت مجموعة أمينو بواسطة الطريقة التقليدية ، وذلك بعد الديأزة (Liebermann) .

NH_2, NO_2, NO_2 → NO_2, NO_2 (1)

ج . خواصها الكيميائية :

لقد كان معروفاً ولوقت طويل أن 1،5 و1،8 ثنائي نترو النفثالين يتفاعل تحت تأثير حمض الكبريت المركز ليعطي نفتازارين وهو مركب ذو قيمة من أجل الأصبغة . وآلية تشكل هذا المركب (التي تعتمد على تجارب واختبارات

Dimorth و Ruck) تتألف من نقل لمركبات النترو إلى أوكسيمات كوينون واختزال لواحدة من مجموعات النترو بواسطة شق وإنفصال هيدروكسيل للأوكسيم .

NO2 → NO2 O → NO2 O
NO2 → NO2 → NO2
NH2OH
HOHN O → NH2 O → OH O (2)
O → O → OH O

وقد أكد Gorst و Khlebniko أن لون محلول ثنائي نترو النفثالين في 84.5 % من H_2SO_4 لم يتغير بشكل ممكن تقديره ، وذلك عندما يحفظ ضمن درجة حرارة الغرفة . وعندما يكون تركيز حمض الكبريت 98 % فإن المحلول يصبح قاتم اللون بعد مرور 24ساعة . ويحدث اللون القاتم بسرعة وذلك عندما يكون تركيز حمض الكبريت أعلى . وقد يكون سبب اللون القاتم التفاعلات المشابهة لتفاعلات (2) .

التطبيق والاستخدام :

يستخدم مزيج من نظائر ثنائي نترو النفثالين في التراكيب الانفجارية مع حمض البكريك ونترات الأمونيوم من أجل متفجرات الألغام والمتفجرات للأغراض

العسكرية . عندئذ يشار للمزيج بـ "Dinal" ويشار إليه كذلك بالرموز DN أو DNN .

وهو مادة متفجرة من الصعب تفجيرها . والنسبة العالية من تفجير Dinal ، وذلك عند استخدام مفجر قوي جداً تبلغ حوالي 5100 م / ثانية (Calvet) .

رابعاً . مشتقات ثلاثي النترو للنفثالين :

هناك ثلاثة نظائر معروفة (ثلاثي نترو النفثالين والتي يمكن الحصول عليها بواسطة النيترة المباشرة لـ α نترو نفثالين أي : α (1،3،5) ، ß(1،3،8) و y (1،4،8) أو النظائر 1،4،5 .

إن النظير δ (1،2،5) لا يتواجد وذلك بالنسبة لرأي Ruck و Dimroth . وقد يكون عبارة عن مزيج من النظائر :

NO_2 NO_2 NO_2 a

NO_2 NO_2 NO_2 b

NO_2 NO_2 NO_2

بدرجة انصهار **123**ْم
د 119,5ْم

بدرجة انصهار **218**ْم

بدرجة انصهار **147**ْم

وهي منتجات بلورية دقيقة جداً وذات لون مائل للبني خفيف ، وتكون ذوابة بشكل ضئيل في المذيبات العضوية . إن المنتج الخام لعملية نترجة النفثالين أو α نترو أو ثنائي نترو النفثالين التجاري هو مزيج من النظائر الأربعة ، وينصهر عند الدرجة 115−160°م ، ودرجة الانصهار تعتمد على شروط وظروف النيترة .

يمكن إنجاز وتحقيق فصل النظائر بواسطة الاستفادة من قابليات ذوبانهم المختلفة في الكحول . وهكذا فإن النظير 1،3،5 يذوب فقط في الكحول وبصعوبة كبيرة . والنظير 1،4،8 لا يذوب في 70 % من الكحول بينما يذوب النظير

1،3،8 في المحلول الساخن وقد يترسب من المحلول إما بواسطة التبريد أو بواسطة التخفيف (باسكال و Garnier) .

يمكن تحويل ثنائي نترو إلى ثلاثي نترو النفثالين باستعمال خلطات نترجة ذات تراكيب مختلفة .

HNO_3 15−100 % ، H_2SO_4 0−70 % ، H_2O 0−15 % .

وكما وجد باسكال ، فإنه في أثناء نترجة 1،5 ثنائي نترو النفثالين ، يمكن الحصول على منتج حاوي على النسب التالية من النظائر :

1،3،5 24.2 % .

1،4،8 8.8 % .

1،2،5(؟) 47.5 % .

إن النسبة المتبقية (19.5 %) تتألف من منتجات راتنجية من الصعب تحديدها + ثنائي نترو نفثالين غير المتبدل . وباستخدام درجات حرارة منخفضة للنترجة (مثل 65°م) ينشأ انخفاض في محتوى النظير *Y* . وتبلغ محتويات النظائر في المنتج : 1،3،5 34.4 % . 1،2،5 ؟ 58.9 % .

إن المواد الراتنجية تكون موجودة في 6.7 % .

وبالنسبة لباسكال ، فإنه بواسطة نترجة 1،8 ثنائي نترو نفثالين ، يستحصل على النظيرين : 1،3،8 85.1 % . 1،4،8 9.6 % .

مع منتجات غير متبلورة وثنائي نترو نفثالين غير متحول .

حصل كذلك باسكال بواسطة نترجة النفثالين إلى ثلاثي نترو نفثالين على مزيج من النظائر ذات التركيب :

1،3،5 4.7−11 % . 1،4،8 6−10 % .

1،3،8 54.3−57.6 % . 1،2،5(؟) 21.5−25.5 % .

وأكد Patart أنه يمكن تحضير ثلاثي نترو نفثالين من النفثالين (جزء واحد) وذلك باستعمال خلطات نترجة (30 جزء) من التركيب التالي :

HNO_3 : 18−100 % ، H_2SO_4 : 0−76 % ، H_2O : 0−6 % .

وعند البدء من ثنائي نترو نفثالين :

HNO_3 15−100 % ، H_2SO_4 0− 70 % ، H_2O 0−15 % .

يجب استعمال الخلطات المذكورة أعلاه من أجل تحضير ثلاثي نترو نفثالين .

آ . الخواص الكيميائية لنظائر ثلاثي نترو نفثالين :

تشكل 1،3،5 (α) و 1،3،8 (B) لثلاثي نترو النفثالين المركبات الجزيئية التالية: $\alpha_3.B$ ، $\alpha.B$ ، $\alpha.B_3$ (باسكال) .

يمكن أكسدة ثلاثي نترو النفثالين بسهولة نسبياً لتشكل حموض نترو فثاليك مماثلة . يمكن استبدال بعض من مجموعات النترو بسهولة نسبية ، بمجموعة ميثوكسي وإيثوكسي وذلك عندما تسخن مع كحوليت الصوديوم المماثل . إن أكسدة مثل هذا المركب تؤدي في الموقع الأول إلى تمزق الحلقة مع مجموعة الكوكسي . ثم الاستفادة من تفاعلات الأكسدة من اجل تحديد تركيب نظائر ثلاثي نترو النفثالين .

ب . بنية النظائر α وY

a- ثلاثي نترو النفثالين :

حدد Will تركيب هذا المركب من خلال التفاعلات التالية :

يمكن أن يتشكل α ثلاثي نترو نفثالين بواسطة نترجة 1،5 ثنائي نترو النفثالين. وعندما يؤكسد فإنه يعطي حمض نترو فثاليك -o . كما أن النيترة الإضافة تؤدي إلى تشكل 1،3،5،8 رباعي نترو نفثالين .

(3)

NO2 NO2 → NO2 NO2 NO2 —HNO3→ NO2 NO2 NO2 NO2

Na_2O_2 → (a3)

COOH
COOH
NO_2

***Y*- ثلاثي نترو نفثالين** : تركيب هذا النظير يمكن تحديده بواسطة التفاعلات :

NO_2 HNO_3 NO_2 HNO_3 NO_2 + NO_2

NO_2 NO_2 NO_2 NO_2 NO_2 NO_2 NO_2

HNO_3 Na_2O_2 CH_3ONa (4)

NO_2 HOOC HOOC NO_2 COOH COOH NO_2 NO_2 CH_3O NO_2

ج . الخواص الانفجارية لثلاثي نترو نفثالين واستخداماته :

يعتبر ثلاثي نترو نفثالين مشابهاً لثنائي نترو البنزين من حيث قدرته الانفجارية . فقد كان يستخدم قبل وأثناء الحرب العالمية الأولى بشكل واسع ،

بداية في فرنسا وفيما بعد في ألمانيا ، من أجل ملئ الطلقات بمادة TNT ذات الخلطات الصهورة .

إن المعدل الأعظمي لانفجار ثلاثي نترو نفثالين يبلغ حوالي 5140 م / ثا (Calvet) .

رابعا . مشتقات رباعي النترو للنفثالين :

هناك خمسة نظائر معروفة لرباعي نترو نفثالين وهي النظير α ، حيث مواقع مجموعتي النترو فيها غير معروفة ، النظير B (أو 8،6،3،1) ، النظير Y(8،5،3،1 أو 8،6،4،1) والنظير δ(8،5،4،1) والنظائر (7،5،3،1) .

a
بدرجة انصهار 259ْم

β
بدرجة انصهار 203ْم

Y
بدرجة انصهار عند 194 – 195ْم

δ
بدرجة انصهار 340 – 345ْم

بدرجة انصهار 260ْم
وتفكك عند 263 – 265ْم

كان يعتقد أن النظير δ أصلاً هو : 1،2،5،8 رباعي نترو نفثالين (will). وقد صحح هذه الفكرة كل من Dimroth و Ruck . حيث يشكل كل وحد منهما بلورات دقيقة ذات لون مشابه للون الرمل ، وتذوب بصعوبة كبيرة في المذيبات العضوية . إن بعضاً من هذه النظائر (مثل 1،3،5،8) تكون ذوابة بسهولة في الأسيتون . ويعتبر حمض النيتريك وحمض الكبريت المركزين هما أفضل مذيبات لهذه النظائر . وبواسطة نترجة ثنائي نترو نفثالين التجاري يستحصل على منتج مؤلف من النظائر 1،3،6،8 و 1،3،5،8 و 1،4،5،8 .

إن وجود النظير α ليس أمراً مؤكداً تماماً . وقد أكد d,Aguiar الذي استحصل عليه بواسطة الغلي المطول لـ 1،5 ثنائي نترو نفثالين مع حمض النيتريك (بوزن نوعي 1.45) . وقد كرر التجارب والاختبارات كل من Beilstein وKuhlberg مع مزيج من حموض النيتريك والكبريت بدلاً من حمض النيتريك لوحده . إلا أن فحوصات will لم تؤكد النتائج المستحصل عليها من قبل هؤلاء العلماء وضمن الشروط التي ذكروها ، حصل will على مزيج من النظائر 1،3،5،8 و1،4،5،8 وقد فصلهم بواسطة الاستفادة من قابليات الذوبان المختلفة في الأسيتون . ويكون النظير 1،3،5،8 ذواباً بسهولة حتى في الأسيتون البارد ، بينما يكون الآخر غير ذواب حتى في الأسيتون المغلي . وقد حصل كل من Lautemann وd,Agiuar بواسطة غلي 1،8 ثنائي نترو نفثالين مع حمض النيتريك لمدة 8ساعات ، على 1،3،6،8 رباعي نترو نفثالين . وهذا أدى إلى التوصل إلى النتيجة التي أكدها will . وكما أكد patart ، فإنه يمكن نترجة النفثالين إلى رباعي نترو نفثالين بخلطات حاوية فقط على كمية صغيرة من الماء :

HNO_3 30−45 % ، H_2SO_4 50−65 % ، H_2O 5 % .

وبالبدء من ثنائي نترو نفثالين تم استخدام خلطات نترجة أكثر تخفيفاً :

HNO_3 10−95 % ، H_2SO_4 5−80 % ، H_2O 0−10 % .

آ . بنية رباعي نترو نفثالين :

حدد will بنيـة النظيـرين 1،3،6،8 و 1،3،8،5 بواسطة الأكسدة المباشـرة أو بواسـطة أكسـدة المنتجـات المتشـكلة عنـد مفاعلـة النظـائر بكحوليـت الصوديوم .أكسدة 1،3،6،8 رباعي نترو نفثالين :

NO_2 NO_2 O_2N NO_2 → NO_2 COOH COOH O_2N NO_2 (5)

أكسدة 1،3،5،8 رباعي نترو نفثالين :

NO_2 NO_2 NO_2 NO_2 CH_3ONa — HNO_3 بوزن نوعي 1.18 ، 170 – 180ْم → NO_2 COOH COOH NO_2 (6)

CH_3O NO_2 NO_2 NO_2 — HNO_3 المخفف → NO_2 COOH COOH O_2N (7)

وبسبب الصعوبات في التحضير ، لا تستخدم رباعي نترو نفثالين كمواد انفجارية .

وقد تم تحضير 1،3،5،7 رباعي نترو النفثالين (chatt و wynne) بواسطة الطريقة غير المباشرة :

HO OH — $(NH_4)_2SO_3$ NH_2 → H_2N NH_2

HONO Cu_2SO_3 + CuSO$_3$ → NO_2

O_2N NO_2 — HNO_3 → NO_2

(8)

سادساً : الخواص الثرمو كيماوية لنترو نفثالين :

حدد Rinkenbach درجات حرارة التشكل ودرجات حرارة النيترة من مقاييسه عن درجات حرارة احتراق نترو نفثالين . إن درجات احتراق هذه المركبات التي قاسها Badoche تتفق مع القيم التي أوردها Rinkenbach (الجدول 97) .

TABLE 97

HEATS OF COMBUSTION AND FORMATION OF NITRONAPHTHALENES

Nitro derivative of naphthalene	Heat of combustion (after Badoche) at constant volume kcal/mole	Heat of formation (after Rinkenbach) kcal/mole
α-Nitronaphthalene	1190	−7.15
1,5-Dinitronaphthalene	1152	−5.44
1,8-Dinitronaphthalene	1154	−2.65
1,3,8-Trinitronaphthalene	1118	+5.7
1,4,5-Trinitronaphthalene	1121	−

وبالتالي فإن درجات احتراق النيترة هي :

النفثالين إلى α نترو نفثالين 49.75 كالوري / مول .

α نترو نفثالين إلى 1،5 ثنائي نترو نفثالين 29.67 كالوري / مول .

α نترو نفثالين إلى 1،8 ثنائي نترو نفثالين 31.40 كالوري / مول .

1،8 ثنائي نترو نفثالين إلى 1،3،8 ثلاثي نترو نفثالين 35.28 كالوري / مول

ونورد هنا تمثيل بياني لنيترة النفثالين :

49.75 kcal/mole
NO_2
31.4 kcal/mole
29.7 kcal/mole
NO_2 NO_2
60%
NO_2
40%
NO_2
35.3 kcal/mole
NO_2 NO_2
NO_2
NO_2 NO_2
NO_2
NO_2
NO_2
NO_2
NO_2
NO_2
NO_2
NO_2 NO_2
O_2N
NO_2
NO_2 NO_2
O_2N
NO_2
NO_2 NO_2
NO_2 NO_2

سابعاً . التفاعلات الجانبية في نيترة النفثالين :

إن نيترة النفثالين ، والمراحل الأعلى من النيترة (مثل : النيترة الثلاثية) بوجه خاص تترافق بتفاعلات أكسدة والتي يمكن إيضاحها بواسطة انبعاث كمات كبيرة من أكاسيد النتروجين .

وكنتيجة لذلك ، تتشكل حموض نترو فثاليك وبشكل أساسي نترو وثنائي نترو فثاليك :

$$C_6H_3.NO_2(COOH)_2$$
$$C_6H_2(NO_2)_2(COOH)_2$$

بما أنه تحت شروط التفاعل المذكور أعلاه ، قد تحدث عملية إزالة كركسلة جزئية ، فإنه قد تتشكل كذلك حموض نترو البنزويك :

$$C_6H_4.NO_2.COOH$$
$$C_6H_3(NO_2)_2COOH$$

بالإضافة إلى ذلك يمكن الحصول على نترو نفتول والتي قد تتشكل إما بواسطة الأكسدة المباشرة أو من خلال النظيرة لنترو نفتالين إلى نيتروزو نفتول أو مشتقاته :

(9)

(10)

وقد وجد أن مثل هذه التفاعلات يمكن أن تحدث تحت تأثير حمض الكبريت المدخن في الدرجة 40−50°م . وقد تتم أكسدة نيتروزو نفتول فيما بعد إلى نترو نفتول . بالإضافة إلى أنه قد يتشكل حمض البكريك خلال عملية النيترة . تتشكل كذلك مواد بنية اللون ، غير متبلورة وراتنجية وقد وُجدت في ثنائي نترو وثلاثي نترو نفثالين . وهي ذوابة جزئياً في القلويات وبالتالي هناك الاقتراح بأنها ذات صفة حمضية أو فينولية وأنها تأتي من منتجات أكسدة النفثالين .

ثامناً . تصنيع مشتقات نيترو نفثالين :

آ . نيترة النفثالين إلى أحادي نترو نفثالين :

إن النفثالين الخاضع للنيترة يجب أن يكون على الأغلب نقياً كيماوياً وينقى بواسطة التسامي أو البلورة (النفثالين المضغوط) . يجب ألا ينصهر النفثالين المتسامي دون الدرجة 79.6°م ، بينما لا تبلغ درجة انصهار المنتج المضغوط (على شكل كتل 2-4 سم) أدنى من 79.0°م . ومع حمض الكبريت المركز ، يجب ألا يقدم النفثالين لوناً قاتماً أكثر من لون زهري مائل للأحمر وشاحب .

الطريقة الألمانية :

تم تطبيق هذه الطريقة في I.Glever Kusen . وهي تتألف من شحن النفثالين إلى داخل جهاز النيترة ، الحاوي على جزء من الحمض المنهك ، ونيترو نفثالين من الدفعة السابقة . ويضاف إلى هذه الدفعة حمض النيترة . وتعاقب مراحل العملية يكون حسب التالي :

حيث يشحن جهاز نيترة من الحديد الصب بسعة 7 م^3 بـ 2500 ليتر من مزيج من الحمض المنهك ونترو نفثالين من الدفعة السابقة ، ويسخن إلى الدرجة 50-55°م . يضاف كمية 1100 كغ من النفثالين خلال فترة 14 دقيقة بينما تحرك محتويات جهاز النيترة . وخلال هذه العملية ، تهبط درجات الحرارة إلى 40-43°م بعد ذلك يضاف 800 لتر من مزيج النيترة ذو التركيب :

HNO_3 33 % ، H_2SO_4 47.5 % ، H_2O 19.5 % .

وبوزن نوعي يبلغ 1.625-1.635 عند الدرجة 20°م في غضون 3ساعات، ترتفع درجة الحرارة في نهاية العملية إلى الدرجة 45°م . ثم تضاف بقية النفثالين والحمض خلال حوالي 8 ساعات ، على خمس دفعات : أربعة منها تزن 200 كغ ، وبالتبادل مع 200 لتر من دفعات مزيج النيترة ، ومن ثم الدفعة الأخيرة التي تزن 300 كغ من النفثالين وتتبع بـ 450 لتر من الحمض وعلى كلٍ فإنه يتم شحن 2200 كغ من النفثالين و2050 لتر لـ 3300 كغ ، من مزيج النيترة إلى

داخل جهاز النيترة . قد ترتفع درجة الحرارة خلال هذه الفترة إلى 55°م ، وبعد أن يضاف كل الحمض ، تحرك محتويات جهاز النيترة لمدة نصف ساعة أخرى في الدرجة 55°م وتؤخذ بعدئذ عينة .

يترسب نترو نفثالين بواسطة التبريد وبعد الغسل بالماء يجب ألا ينصهر في درجة حرارة دون 51°م ويجب ألا تكون له رائحة النفثالين . وإن كان الاختبار مقنعاً ، ينقل جزء من المزيج في جهاز النيترة إلى فاصل وتترك 2500 ليتر من أجل الدفعة التالية . تضبط الكمية الأخيرة بواسطة عمق عمر الأنبوب الذي ينقل المزيج إلى الفاصل . وكامل عملية النيترة تستغرق 12ساعة .

الفصل : يحدث فصل نترو نفثالين عن الحمض المنهك في فاصل من الحديد الصب مسخن بواسطة غلاف بخاري والذي يسمح لدرجة الحرارة أن يحتفظ بها عند الدرجة 50–55°م . وتستغرق عملية فصل المزيج إلى طبقتين حوالي 3ساعات . من ثم تسحب الطبقة السفلى من الحمض المنهك إلى صهريج متوسط بسعة 10 م^3 ويسمح لها لأن تبرد . وكنتيجة ، فإن النفثالين غي المتفاعل يتجمع على سطح الكتلة البلورية . ويقشط آلياً وميكانيكياً .

إن الحمض المنهك ذو التركيب :

H_2SO_4 63 %

HNO_3 ، NO_2 كمية ضئيلة

H_2O حوالي 37 % .

يرسل كي يتم تركيزه وتكثيفه .

التحبيب والغسل :

س يصفى نترو نفثالين المصهور الموجود في الفاصل إلى جهاز التحبيب ، المشحون مسبقاً بـ 6000 ليتر من الماء البارد . وخلال عملية تقديم نترو نفثالين يمرر هواء مضغوط عبر جهاز التحبيب وذلك لتحريك الماء . وهذا يؤدي بنيترو نفثالين أن تتصلب على شكل حبيبات .

إن عملية التحبب تستغرق ساعة واحدة وبعدها يتوقف جريان الهواء ويسحب الماء عبر الماصة تزود مدخل أنبوب الماصة بشبكة سلكية لمنع ابتعاد وطرح نترو نفثالين بعيداً .

وعندما تصفى النسبة الأولى من الماء يترك نترو نفثالين مُحركاً بنسب جديدة من الماء (600 ليتر لكل منها) حتى تصبح معتدلة (اختبار ورقة أحمر الكنغو) . وعادة من 2-3مرات غسل تكون كافية وتتطلب عملية الغسل بكاملها حوالي 6 ساعات .

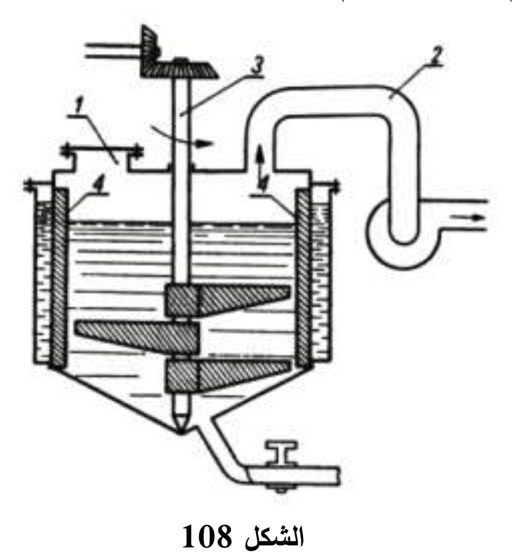
بعد ذلك يشحن الوعاء بـ 1000-2000 ليتر من الماء و 100 كغ من كربونات الصوديوم ويسخن الكل بالبخار الحي حتى يصبح نترو نفثالين مصهوراً . ويستغرق هذا الأمر حوالي 2 ساعة . ويجب أن يبقى الماء قلوياً اتجاه فينول فثالين . ومن ثم تضخ محتويات الوعاء إلى صهريج غسل واحد أو اثنين . ويكون الصهريج مصنوعاً من الحديد الصب وهو مزود بمسخن بخاري وبمحراك (40 دورة / ثنائية) وبعد مرور 2ساعة من التحريك ، تصب الطبقة الدنيا (نترو نفثالين المصهور) إلى الصهريج التالي المشحون بمحلول من 50 كغ من كربونات الصوديوم في 3000 ليتر من الماء ويسخن إلى 85-95°م . يصب نترو نفثالين المصهور ، إلى الصهريج الأخير ويغسل ثلاثاً بـ 3000 ليتر من الماء الذي تبلغ درجة حرارته 85-95°م ، وذلك خلال 2-3 ساعات . إن الانفصال عن مركب النترو عن الماء يتطلب 2ساعة . بعدها ينقل نترو نفثالين المصهور والمغسول إلى وعاء تجفيف ، حيث يسمح له بعد أن يسخن إلى الدرجة 95-105°م ، أن يبقى لمدة 4ساعات تحت ضغط مخفض (حوالي 200 ملم زئبقي) بينما يحرك بشكل ثابت ومنتظم (28دورة / ثنائية) .

يرسل نترو نفثالين النقي ، بينما لا يزال مصهوراً ، من أجل تحضير α نفتيل الأمين بواسطة الاختزال وإذا ما استخدم α نترو نفثالين من أجل تحضير التركيب الانفجاري ، فإنه يصب من وعاء التجفيف إلى أحواض خاصة بالتصليب وبعد

ذلك تكسر إلى كتل . ومن كميات المواد الأولية المعطاة أعلاه يستحصل على 2920 كغ من نترو النفثالين (بدرجة انصهار 52−52.5°م) . ويتطابق هذا مع المردود البالغ 132,5 كغ من نترو نفثالين من 100 كغ من النفثالين أي ما يقدر بـ 98 % من المردود النظري .

الطريقة الفرنسية :

إن نيترة النفثالين إلى نترو نفثالين حسب رأي باسكال ، تتم في جهاز نيترة من النموذج الموضح في الشكل 108 . إن جهاز النيترة (بقطر 1.16 م وارتفاع 1.0 م) يكون مصنوعاً من الحديد الصب . والجزء المخروطي الأدنى يكون مزوداً بمخرج بقطر 5سم ويغلق بصمام .



الشكل 108

وقد يفيد الغلاف من الحديد الصفحي على الجزء الاسطواني من جهاز النيترة في تبريد محتويات جهاز النيترة بالماء أو التسخين بالبخار .

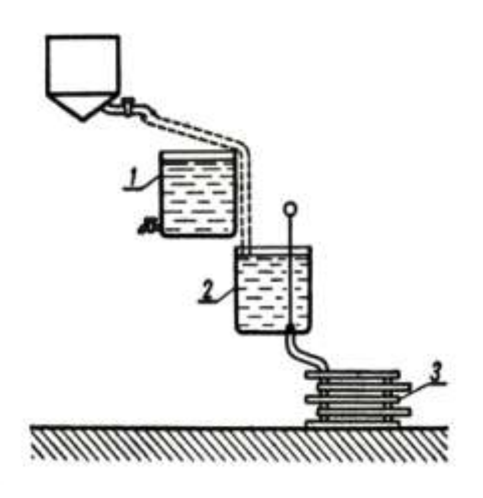
يزود الغطاء بفتحة مستطيلة (1) وبأبعاد 35 × 20 سم من أجل تلقيم النفثالين . بعد أن يشحن جهاز النيترة تغلق الفتحة بغطاء حديدي صفحي . يكون كذلك غطاء جهاز النيترة مزوداً بأنبوب (2) وموصول بجهاز تهوية بواسطة أنبوب من الخزف الحجري ، إن جهاز التهوية نفسه يكون موصولاً ببرج امتصاص ثنائي أكسيد النتروجين في الماء . بالإضافة إلى أن جهاز النيترة يكون

مزوداً بمحراك (3) 85−90 دورة / ثانية ، وبحاجزين وعارضتين (4) في مقابل بعضهما البعض من أجل زيادة مفعول وتأثير التحريك . وفي جهاز النيترة المذكور ، يمكن نيترة 300 كغ من النفثالين بدفعة واحدة. ويشحن جهاز النيترة بـ 1100 كغ من مزيج النيترة ذو التركيب :

HNO_3 12−14 % ، H_2SO_4 40−50 % ، H_2O 36−48 % .

يحضر المزيج من 600 كغ من الحمض المنهك الناتج عن تصنيع ثنائي نترو النفثالين و 550 كغ من الحمض المنهك الناتج عن النيترة الأحادية والذي استخدم للمرة الثنائية من أجل غسل ثنائي نترو النفثالين . وبالتالي فإن الحمض المنهك يحتوي على بعض HNO_3 الممتص من قبل ثنائي نترو النفثالين .

إن تركيب وكمية المزيج يجب أن تحسب لتحتوي على 128 كغ من HNO_3 اللازم من أجل النيترة التامة لـ 300 كغ من النفثالين . يضاف النفثالين الواجب نيترته (300 كغ) إلى مزيج النيترة خلال فترة تقدر بـ 3 ساعات . وفي هذه الأثناء ترتفع درجة الحرارة بشكل تلقائي إلى 50°م .



الشكل 109

وعندما يضاف كامل النفثالين ، تسخن محتويات جهاز النيترة إلى 55°م . وبعد إتمام عملية النيترة يسمح للمزيج في جهاز النيترة أن يبقى في حالة راحة

لينفصل إلى طبقتين . ومن ثم تسحب الطبقة الحمضية السفلى إلى داخل جهاز مبطن بالرصاص (1) (الشكل 109) ، بارتفاع 1.5 م وقطر 1.25 م .

يسحب نترو نفثالين عبر أنبوب رصاصي أو من الألمنيوم إلى داخل صهريج مماثل (2) ومشابه حاوٍ على ماء مسخن بواسطة البخار الحي إلى الدرجة 70°م ويحرك لمدة نصف ساعة .

ومن ثم تصفى الطبقة السفلى (نترو نفثالين المصهور) إلى أحواض (3) مرتبة على شكل حُزم وركام حيث تتصلب . وبهذه الطريقة يستحصل على كمية 400كغ من المنتج الخام الجاهز من أجل عملية نيترة أخرى .

ب . نيترة النفثالين إلى ثنائي نترو نفثالين

الطريقة الألمانية :

تتم عملية النيترة المباشرة للنفثالين لثنائي نترو نفثالين بواسطة الطريقة المطبقة في I.G.Ludwigshafen حسب التالي :

يشحن جهاز نيترة مغلف بالحديد الصب أو الحديد المطاوع (بسعة 3.4 م^3) والمزود بمحراك مروحي (25–26 دورة / ثانية) بالكميات التالية من الحموض : 925 كغ من 98 % من H_2SO_4 . و 610 كغ من 53 % من HNO_3 . و25 كغ من 98 % من HNO_3 .

ويستحصل على مزيج نيترة مؤلف من :

HNO_3 22.3 % ، H_2SO_4 58.1 % ، H_2O 19.6 % .

وبينما تتولد الحرارة خلال التحريك ، ترتفع درجة حرارة المزيج إلى 30°م بعد ذلك تقدم كمية 295 كغ من النفثالين عبر صهريج قياس لولبي وعند نسبة تقدر بـ 11.8–14.75 كغ / ساعة ويضاف النفثالين حسب الطريقة التالية :

59 كغ خلال الساعات الأربع الأولى عند الدرجة 34 – 36°م .

118 كغ خلال الساعات الثمانية الأولى عند الدرجة 34 – 37°م .

59 كغ خلال الساعات الأربع الأولى عند الدرجة 37 – 38°م .

59 كغ خلال الساعات الخمس الأولى عند الدرجة 38 – 44°م .

بعد إضافة كل النفثالين ، ترفع درجة الحرارة خلال فترة 4ساعات إلى الدرجة 80°م وتحفظ محتويات جهاز النيترة عند درجة الحرارة هذه لمدة ساعة أخرى . إن الارتفاع في درجة الحرارة يكون ضرورياً من أجل حفظ منتج النيترة بحالة مصهورة ، وفي هذه المرحلة ، يحتوي على نترو وثنائي نترو النفثالين .

تضخ محتويات جهازي النيترة إلى صهريج محرّك مبطن بالرصاص بسعة 14.9 $م^3$ وحاوٍ على 7000 لتر من الماء البارد . ترتفع درجة الحرارة في الصهريج إلى 40–50°م . وبسبب التحريك المنتظم يحتفظ بالمنتج على شكل قطرات والتي تتصلب بعد أن تبرد إلى الدرجة 30°م معطية حبيبات ذات لون رملي تنتقل بعدها محتويات الصهريج إلى مرشح خوائي بمساحة 8 $م^2$ وبسعة 6 $م^3$.

يتم التخلص من الحمض المنهك ، الحاوي على 30 % من H_2SO_4 (وبوزن نوعي 1.220) ليصفى . يغسل المنتج الموجود على المرشح بـ 6 $م^3$ من الماء البارد وبعد ذلك بـ 12–14 $م^3$ من الماء الساخن .

الطريقة الفرنسية :

إن نيترة النفثالين إلى ثنائي نترو نفثالين (بعد باسكال) يتم في جهاز نيترة مماثل للنموذج المستخدم من أجل نيترة النفثالين إلى نترو نفثالين بواسطة الطريقة الفرنسية (الشكل 108) والاختلاف الوحيد يكون في المخرج الذي يكون أوسع من الأسفل بقطر 8سم وذلك لأن منتج النيترة يكون صلباً .

يشحن جهاز النيترة بـ 1060 كغ من مزيج النيترة ذو التركيب :

HNO_3 23 – 24 % ، H_2SO_4 54 – 55 % ، H_2O21 – 21.5 % .

بعدها يضاف النفثالين المطحون بدقة ويغربل بنسبة تكون في البداية حوالي 50 كغ / ساعة . وفي النهاية تصل إلى 25 – 40 كغ / ساعة . وخلال الإضافة للنفثالين ، تضبط درجة الحرارة بواسطة التبريد بحيث لا تتجاوز 55°م . وفي نهاية العملية يُسخن إلى الدرجة 70°م .

بعد إتمام التفاعل تفرغ محتويات جهاز النيترة في مرشح خوائي رصاصي بسعة 1000 لتر من أجل فصل المنتج عن الحمض المنهك ، وللحمض المنهك التركيب التالي :

HNO_3	0.5 − 1.5 %.
NO_2	1.5−2.5 % .
H_2SO_4	62 − 63 % .
H_2O	33 − 35 % .
المادة العضوية Ca	1.5 % .

يغسل المنتج كما هو مذكور أدناه (انظر طريقة تحضير ثنائي نترو النفثالين من نترو نفثالين) .

ج . نيترة أحادي نترو النفثالين إلى ثنائي نترو نفثالين .

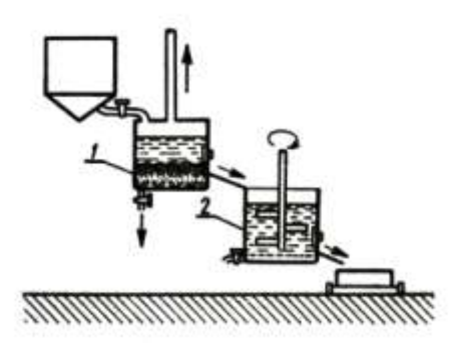
الطريقة الفرنسية :

يتم التفاعل كما يؤكد باسكال حسب الطريقة التالية حيث يلقم جهاز النيترة بـ 1150 كغ من مزيج النيترة ذو التركيب :

HNO_3	26.5 % .
H_2SO_4	51 % .
H_2O	22.5 % .

وبعد ذلك ، خلال 3−4 ساعات تضاف كمية 400 كغ من α- نيترو نفثالين على شكل كتل وبهذا التحصيل على منتج أحادي النيترة وذلك بتكسير الكتل بواسطة مطرقة . يحتفظ بدرجة الحرارة ضمن المجال 38−45°م بواسطة التبريد . تتشكل مادة ثلاثية بواسطة α نترو نفثالين وينصهر 1،5 و1،8 ثنائي نترو نفثالين ضمن درجات حرارة 44 − 54°م وبهذا عند هذه المرحلة من العملية تكون المادة المنيترة في حالة مصهورة وهكذا تسهل عملية النيترة . يحفظ المحراك في حالة مستعلق على شكل قطرات يبلغ قطرها 1− 2 ملم . بعد أن يضاف كل نترو

النفثالين ، ترفع درجة الحرارة إلى 55°م خلال ساعة واحدة ، وبعد ذلك تبرد إلى الدرجة 40°م ، يتصلب ثنائي نيترو النفثالين على شكل حبيبات . تسحب محتويات جهاز النيترة إلى صهريج مرشح (1) كما في الشكل (110) .



الشكل 110

ويكون هذا الصهريج مبطن بالرصاص ومزوداً بأنبوب لجهاز تهوية من أجل ضبط أكسيد النتروجين .وعملية الترشيح تكون أكثر فعالية بطبقة تبلغ 20سم من ثنائي نتو النفثالين ذات الحبيبات الخشنة كمادة ترشيحية موضوعة بين صفائح مثقبة من الألمنيوم الصفحي .

وتجري تقريباً 60 % من الحمض المنهك (600 كغ) بتركيب :

HNO_3	14.5 % .
H_2SO_4	56.5 % .
H_2O	29 % .

من ثنائي نترو النفثالين ويعاد دورانه إلى عملية نيترة النفثالين إلى نترو نفثالين . تبقى البقية في ثنائي نترو النفثالين ويمكن إبعادها بواسطة غسل الأخير بالحمض المنهك الناتج عن النيترة الأحادية (الحاوي فقط على كميات قليلة وغير هامة من حمض النيتريك وأكاسيد النتروجين) يمزج الحمض المسترد مع مزيج النيترة من أجل نيترة النفثالين إلى نترو نفثالين .

يغسل ثنائي نيترو النفثالين المغسول حمضياً ستة مرات بالماء وكل مرة يملأ الصهريج المرشح بالماء البارد إلى حد الحافة . وبعدها يفرغ ثنائي نيترو النفثالين

عبر فتحة جانبية إلى حوض خشبي ذو قاع وقعر مضاعف (2) حاوي على ماء مسخن إلى الدرجة 60°م . بعد إجراء عملية الغسل ست مرات بالماء الساخن ، يفرغ المنتج من خلال فتحة جانبية ويحمّل في شاحنات . يبلغ المحتوى المائي في ثنائي نترو النفثالين المغسول حوالي 25 % ويجفف المنتج في مجففات ، والتي قد تكون ذات تراكيب مختلفة ، حتى يهبط المحتوى المائي إلى 0.5% .

إن عملية النيترة للنفثالين ذات المرحلتين إلى ثنائي نيترو نفثالين تتطلب معمل ذو وحدات مركبة ومعقدة وتستهلك يداً عاملة كثيرة ، إلا أنها أكثر اقتصادية من عملية النيترة ذات المرحلة المفردة وذلك لأن المنتج المستحصل عليه ذو نقاوة عالية ، ويتحرر بسهولة من الحمض ويكون استهلاك حمض النيتريك أدنى وأقل.

TABLE 98

MATERIAL CONSUMPTION FOR 1000 kg OF DINITRONAPHTHALENE

Material	One-stage nitration, kg	Two-stage nitration, kg	Calculated theoretical quantity, kg
Naphthalene	625	612	587
HNO_3 (100%)	739	637	579
H_2SO_4 (100%)	732	684	—

والبيانات التي أعطاها باسكال توضح أفضلية النتيجة ذات مرحلتين (الجدول 98) . إن إمكانية استرداد حمض النيتريك من الأبخرة المنطلقة عبر جهاز التهوية لم تؤخذ بعين الاعتبار .

وبالنسبة لـ Gorst هناك ثلاثة درجات لـ DNN في الاتحاد السوفيتي (الجدول 99) .

TABLE 99

	Grade I	Grade II	Grade III
General appearance	DNN should be a uniform powdery or granular material free from foreign inclusions		
Setting point, °C	150	150	150
Moisture and volatile matters, max.	0.5%	0.5%	0.5%
Insoluble in acetone-xylene mixture, max.	0.2%	0.3%	0.5%
Ash total, max.	0.2%	0.2%	0.3%
containing: SiO_2 max.	0.05%	0.05%	0.05%
Pb	—	traces	0.03%
Fe	traces	traces	
Acidity (% H_2SO_4)	0.1%	0.1%	0.2%

د . نيترة أحادي نيترو نفثالين إلى ثلاثي نترو النفثالين

الطريقة الفرنسية :

يكون جهاز النيترة في مصنع St . Chamas الذي تبلغ سعته 4 $م^3$ مزوداً بمحراك مروحي (100 دورة / ثانية) وبغلاف من أجل التبريد أو التسخين . وهناك مخرج بقطر 80 ملم في أسفل جهاز النيترة من أجل تفريغ المحتويات . يشحن بـ 800 كغ من الحمض المنهك الناتج عن النيترة الثلاثية و 1330 كغ من المزيج المؤلف من :

HNO_3	% 40 .
H_2SO_4	% 55 .
H_2O	% 5 .

ويكون لهذا المزيج محتوى عالي وبشكل استثنائي من حمض النيتريك ، وهو ذو أهمية كبيرة من أجل الحصول على الدرجة العالية اللازمة من أجل النيترة . تدخل كمية 900 كغ من نترو نفثالين المصهور مباشرة من جهاز النيترة ، مع 2600 كغ من مزيج النيترة المذكور أعلاه ، إلى داخل جهاز النيترة . إن تقديم نترو نفثالين والحمض يتطلب حوالي 8 ساعات . وخلال هذه المرحلة ، يحتفظ بدرجة الحرارة عند 57°م ، ثم تحرك محتويات جهاز النيترة لمدة 2 ساعات في

الدرجة 57°م . وبعد التبريد إلى الدرجة 40°م خلال فترة 4 ساعات يفرغ جهاز النيترة من الأسفل وخلال عملية التبريد يتصلب المنتج ليشكل حبيبات ، والتي يمكن ترشيحها من الحمض على مرشح خوائي .

وقد يحدث أن يصبح ثلاثي نترو النفثالين كتلاً وركاماً خلال التبريد ، وهذا يجعل من التفريغ أمراً صعباً . وإن حدث هذا ، يجب إعادة تسخين محتويات جهاز النيترة إلى الدرجة 57°م وبعدها تبرد ببطء إلى الدرجة 45°م وذلك قبل أن تفرغ . وإن لم يكن ذلك فعالاً ، فإنه يُزال جزء هام من الحمض من جهاز النيترة (حيث يكون الحمض هو الطبقة الدنيا وثلاثي نترو نفثالين هو الطبقة العليا) ، ومن موقعه هذا يقدم الحمض المنهك الناتج عن النيترة الأحادية .بعد ذلك يسخن المزيج إلى 50 – 60°م وحتى إلى الدرجة 70°م (كلما كانت درجة الحرارة أعلى كلما كان استعمال حمض النيترة الأحادية أمثل) .

وتسحب داخلاً إلى المرشح . ينقل منتج النيترة المرشح إلى صهريج حاوي على الماء . وخلال عملية الغسل تتجزأ المادة المتكتلة لتشكل حبيبات ، وعادة يحتوي المنتج النهائي على حوالي 15.6% من النتروجين (أدنى حد للمحتوى والمسموح به هو 15.1 %) بينما يجب أن يكون المحتوى النظري 15.97 % من N . وتتراوح درجة انصهار المنتج من 108°م في البداية إلى 124°م في نهاية الانصهار .

وعلى الرغم من أن العملية تحدث في درجات حرارة منخفضة ، فإنها ليست آمنة . وفي مصنع Sst.chamas حدث انفجار لمحتويات جهاز النيترة في عام 1940 ، وقد كان سبب الحادث وجود خطأ في المحراك ، وقبل أن يحدث الحادث، تم ملاحظة انبعاث لأكاسيد النتروجين البنية اللون كذلك ارتفعت درجة الحرارة إلى 77°م والذي يعني أنها كانت 20°م أي درجة حرارة مرتفعة جداً . وتبع ذلك احتراق المنتج في جهاز النيترة .

بعد حدوث الحادث ، تم تركيب معدات تحيك إضافية من أجل الخلط والمزج مع هواء مضغوط كإجراء احتياطي يستخدم في حالة تحطم المحراك .

2تاسعاً . 2– ميثيل 1– نترو نفثالين :

NO_2 ، CH_3

بدرجة انصهار 81ْم

بما أن توفير مادة 2– ميثيل نفثالين قد تم من خلال التحسينات والتطويرات في طرق فصل قطران الفحم كان هناك اهتماماً ملحوظاً في مشتقات هذا الهيدروكربون مؤخراً .

والنيترة بشكل واضح هي واحدة من طرق نقل هذه المادة الخام إلى منتجات ذات تطبيقات تجارية عظيمة . وفي عام 1884 قام Schultz بفحص عملية نيترة 2– ميثيل نفثالين بحمض النيتريك وحمض الكبريت وأكد أن –1– نترو 2– ميثيل نفثالين ، منتج ثنائي النترو ، والزيت هم منتجات النيترة .

كذلك استخدم Medinaveitia و de Buruaga مزيجاً من حموض النيتريك والكبريت وحصلوا على مركبات بولي نترو . قام العديد من العلماء الآخرين بنيترة 2– ميثيل نفثالين ، كخطوة رئيسية في تحضير مواد متوسطة جديدة للأصبغة .

قام Lesser ، Glasser و Aczel بنيترة 2– ميثيل نفثالين بوجود حمض الخل ، كما استخدم Vessely و Kapp حمض النيتريك لوحده في درجة الحرارة المنخفضة (5–15°م) . وقد حصلوا على مردود نسبته 58 % من 1– نترو –2 ميثيل نفثالين والزيت الذي حوى 4 نترو ، 6 نترو 8 نترو 2–ميثيل نفثالين . وقد حدد Vessely وأتباعه بشكل كمي معظم مشتقات أحادي النترو لـ 2 – ميثيل نفثالين ومنتجاتهم المؤكسدة .

إن العمل والدراسة الشاملة حول هذا الموضوع قد أجراه كل من Brink و Shrieve .

إن المردود العالي من 2 – ميثيل –1 نترو نفثالين الذي حصلوا عليه كان 57 % من المردود النظري . وتم التوصل إلى هذا المردود بواسطة نيترة –2نيثيل نفثالين في درجات حرارة منخفضة تتراوح ما بين (0–30°م) مع زيادة تقدر بـ 70 % من 70 % من حمض النيتريك . تظهر النظائر الأخرى كزيت منتج ثانوي . وعند استخدام زيادة مقدرة بـ 15 % من مزيج النيترة المؤلف من 25 % من HNO_3 ، 55 % من H_2SO_4 و 20 % من H_2O ، يبلغ المردود من 1– نترو 2– ميثيل نفثالين 57 % . وتحدث عملية إزالة النيترة عندما يستخدم بلا ماء حمض الخل ، ويكون المنتج على شكل مادة صلبة بدرجة انصهار 209 – 213°م . ولا يكون هناك أي تحديد لبنية وتركيب منتجات ثنائي النترو dinitro products .

الفصل الثاني عشر

مشتقات النيترو لهالوجينات البنزين

بعيداً عن بعض الاستثناءات ، فإن مشتقات النيترو لمركبات البنزين الهالوجينية لا تستخدم كمتفجرات . إلا أنها أو قد تكون مواد وسيطية هامة في تصنيع المتفجرات والأصبغة والأدوية . إن مشتقات كلورو البنزين هي الأكثر أهمية بالطبع ، وذلك لأنها الأكثر توفراً ومن أجل بعض التراكيب الاصطناعية تستخدم مشتقات النيترو لفلورو أو برومو البنزين .

وهذه المواد ذات أهمية وذلك لأن الأول منها هو الأقل فاعلية والأخير هو الأكثر تفاعلاً أكثر من مشتقات كلورو البنزين . فمثلاً تم استخدام 2،4 ثاني نيترو فلورو البنزين مؤخراً في توضيح بنية وتركيب الببيتيد . (Sanger) . تفحص Ingold و Bird نسب ومعدلات نترجة فلورو ، كلورو ، برومو ويود والبنزين مع نترات الأستيل ووجدا أنه يمكن ترتيبهم حسب التالي :

0:1 : 0:15 : 0.18 : 0.30 : 0.33 : Ca (مع أخذ المعدل النسبي لنيترة فلوررو البنزين كوحدة) .

TABLE 100

Compound	Halogenonitro compound		
	ortho	*para*	*ortho/para* ratio
C_6H_5F	12.6	87.4	0.14
C_6H_5Cl	30.1	73.1	0.41
C_6H_5Br	37.2	62.5	0.59
C_6H_5I	34.2	65.8	0.52

إن نوع ونمط ذرة الهالوجين يؤثر على الاستبدال بمجموعة النيترو في الحلقة. ويوضح الجدول (100) نتائج الفحوصات التي قدمها Sandin و I.R.W.Williams . وقد حصل J.D.Robert وأتباعه على نتائج مشابهة وذلك باستخدام تحليل التخفيف النظائري .

وقد تم شرح هذا الاتجاه بطريقة مقنعة حسب القاعدة التي أسسها Lapworth و Robinson والتي تقول بأن الزيادة في المردود النسبي لمنتج أورثو يوازي الانخفاض في التأثير الحفاز التحريضي السلبي للهالوجينات . والتأثير الحفاز التحريضي الذي يعاكس الاستبدال ، ويظهر وكأنه أكثر قوة في موقع أورثو , يلخص Ingold تجاربه حول معدل الاستبدال وتوصل إلى أن بعض نسب النيترة والتي تحسب بالنسبة لكامل النسبة (المعدل) للبنزين والمأخوذة كوحدة ، مبنية في الجدول 101 .

TABLE 101

Benzene	1	Fluorobenzene	0.15
Toluene	24.5	Chlorobenzene	0.033
Ethyl benzoate	0.00367	Bromobenzene	0.030
Benzyl chloride	0.302	Iodobenzene	0.18

أولاً . مشتقات النيترو لكلور البنزين

يستحصل دوماً على مركبات كلور ونترو بواسطة نيترة هيدرروكربونات المكلورة المماثلة . فمثلاً كلوريد البكريل ، وهو عبارة عن مشتق ثلاثي نترو لكلور البنزين ، قد يحضر بواسطة النيترة المباشرة وقد جرت هذه الإمكانية في السابق إلى بعض الاهتمام في كلوريد البكريل كمادة انفجارية .

وتم تصنيفها واستخدامها بكميات صغيرة في ألمانيا خلال الحرب العالمية الأولى ، ولكن على المدى البعيد لم تحقق أي أهمية كمادة متفجرة عالية وذلك بسبب فعاليتها العالية بشكل رئيسي واستعدادها لتعطي حمض البكريل ، ومع المعادن لتعطي البكرات . قد يكون كلور البكريل مادة بدء مفيدة في تحضير مشتقات منيترة بشكل عالي لثاني فينيل الأكسيد ص549 وثاني فينيل الأمين .

كذلك أُستخدم مشتقات النيترو لـ $p-$ ثاني كلورو البنزين (خلال الحرب العالمية الأولى كمواد متفجرة) . ذكرت نيترة كلورو البنزين بداية في عام 1862 من قبل Riche . وفيما بعد قام Sokolov بدراسة التفاعل وكذلك فعل هولمان

و de Bruyn . إلا أن Jung Fleisch كان أول من درس طريقة تحضير كلورو ثاني نترو البنزين من -*o* و *p* كلور نترو البنزين . قام Laubenheimer بتفحص منتجات نيترة *m* كلورو نترو البنزين وحدد Ostromyslenskii بنية وتركيب المنتجات التي حصل عليها JungFleisch أي بنية 1،2،4 و1،2،6 كلورو ثاني نترو البنزين . أخيراً تبنى معمل Griesheim في عام 1894 طريقة لتحضير كلورو نترو البنزين وذلك بواسطة النيترة المباشرة لكلور البنزين .

آ . مشتقات أحادي النيترو لكلور البنزين

هناك ثلاثة نظائر معروفة لكلور البنزين وهي : أورثو و بيتا وبارا .

بدرجة انصهار 83°م ودرجة غليان 242°م	بدرجة انصهار 46°م ودرجة غليان 235°م	بدرجة انصهار 32,5°م ودرجة غليان 245°م

يمكن الحصول على النظائر *o* و *p* خلال نيترة كلور البنزين ، وكلما كانت درجة حرارة النيترة عالية كلما تشكل النظير *o* بشكل أكثر .

وكما يؤكد هولمان و de Bruyn فإنه :

في الدرجة 0°م يتشكل 30.1 % من النظير أورثو و 69.9 % من النظير بارا وفي الدرجة 30°م يتشكل 29.9 % من النظير أورثو و 37.1% من النظير بارا بالإضافة إلى أن درجات الحرارة العالية تفضل تشكل بعض الكميات الصغيرة من *m* كلورو نترو البنزين . يحض المنتج تجارياً بشكل أساسي بواسطة كلورة نترو البنزين وبوجود ثالث كلور الحديد . وبالنسبة للعلماء الآخرين (Mccormack و Dey وأتباعه) فإن نسبة النظير بارا إلى النظير أورثو تختلف من 66 / 34 إلى 64 / 36 وذلك بالاعتماد على ظروف النيترة .

قام Bieber و Schuring بالعديد من الدراسات المكثفة حول النيترة الأحادية لكلور البنزين . حيث استخدمت خلطات من حموض النتريك والكبريت كما اشتملت المتغيرات على محتوى حمض النتريك في حمض النيترة ، ونسبة حمض النتريك إلى كلورو البنزين ، وتركيز حمض الكبريت وكذلك درجة حرارة النيترة . وفي أثناء دراسة الشروط ، تبين أن تركيز حمض النتريك ونسبة حمض النتريك إلى كلورو البنزين لها تأثير قليل على التوزع النهائي لنظائر كلورو نترو البنزين . والنسبة بين النظائر *p* و *o* تختلف وتتراوح مابين 63 / 37 إلى 70 / 30 . ويمكن تبين تأثير درجة الحرارة من خلال أرقام الدفعات والتجارب وبتركيز نهائي لـ H_2SO_4 والبالغ 80 ٪ و 70 ٪ .

	80 %	70 %
في الدرجة –5°م كانت النسبة :	70.5 / 29.5	–
وفي الدرجة 50°م كانت النسبة :	65.6 / 32.4	67.7 / 32.3
وفي الدرجة 90°م كانت النسبة :	63.4 / 36.6	65.6 / 34.4

ويمكن أن يرتبط تشكل *P*– كلورو نترو البنزين بتركيز حمض الكبريت وبدرجة حرارة النيترة وذلك حسب المعادلة التالية :

$$P\text{-كلورو NB \%} = 70.6 + t[\,0.0027s - 0.13\,] \qquad (1)$$

حيث " s " هي النسبة المئوية لـ H_2SO_4 و t : هي درجة الحرارة .

أما محتوى *m* كلور نترو البنزين فإنه يتغير من 0 إلى 1.5 % ويزداد بشكل واضح مع درجة الحرارة . وبالنسبة لـ Ingold و Bird فإن نسبة نيترة كل موقع نووي يمكن توضيحها بواسطة التمثيل البياني التالي :

Cl
0.030 0.030
0.139

والتي تمثل الوحدة فيه نسبة الهجوم على موقع نووي واحد للبنزين .

ومن أجل تحضير 1،2،4 كلورو ثاني نترو البنزين ذو النقاوة العالية ، توجب استخدام p كلورو نترو البنزين كمادة بداية وذلك لأن خلطات من o و p كلورو نترو البنزين تعطي خلطات لاثنين من نظائر ثاني النيترو ونعني بهما: النظير 1،2،6 والنظير 1،2،4 . ونظائر كلورو نيترو البنزين تكون سامة بشكل كبير . وبسبب ضغوطها البخارية العالية في الصيف أو في الأماكن الدافئة ، فإن الجو قد يحتوي على كمية كافية من كلورو نيترو البنزين لأن تسبب تسمم والتي قد تكون أحياناً قاتلة ومميتة . إن الحد الأعظمي المسموح به لتركيز كلورو نيترو البنزين في الجو 0,001 ملغ / لتر وذلك حسب رأي Lazarev . ويتمثل التسمم الفعلي بأعراض مشابهة للأعراض التي تظهر عند التسمم بنيترو البنزين .

ب . مشتقات ثنائي النيترو لكلورو البنزين

من بين النظائر الستة لكلورو ثاني نيترو البنزين المعروفة ، هناك النظيرين 1،2،4 و 1،2،6 وهما الأكثر أهمية وذلك لأنهما المنتجان الرئيسيان من أجل نيترة كلورو البنزين . ينشأ 1–كلورو –2،4 ثاني نيترو البنزين عن نيترة o و p كلورو نيترو البنزين و 1–كلورو –2،6 ثاني نيترو البنزين من النظير -o وبعيداً عن هذين النظيرين ، هناك النظير 1،3،4 الذي يتشكل في أثناء نيترة m كلورو نيترو البنزين وهو ذو أهمية .

ومن المعروف أن كل هذه المركبات تظهر في أكثر من صيغة بلورية واحدة وتختلف في درجات انصهارها يمكن أن يتواجد النظير 1،2،6 في الصيغ α و B

(بدرجة انصهار 92°م و40°م) والنظير 1،3،4 في الصيغ α وB وY (بدرجة انصهار 36.3°م ، 37.1°م ، 28°م) .

ج . 1-كلورو -2،4 ثاني نيترو البنزين :

الخواص الفيزيائية :

هناك ثلاثة صيغ بلورية لـ 1-كلورو -2،4 ثاني نيترو البنزين . يتبلور التعديل α المستقر (بدرجة انصهار 53.4°م) من حمض التنيك (62 %) ومن الكحول . ويمكن أن يترسب تعديل (تغيير) B غير مستقر (بدرجة انصهار 43°م) كما أكد ostromyslenskii من محلول حمض النتريك المدخن وذلك بواسطة معالجته بالماء . كذلك قد يستحصل عليه بواسطة التبريد السريع للمادة المصهورة . وهناك التعديل Y غير المستقر والمعزول والذي ينصهر عند الدرجة 27°م (Muller) . إن قابليات الذوبان لـ 1-كلورو -2،4 ثاني نيترو البنزين في مذيبات متعددة معطاة في الجدول 102 (بعد Desergnes) .

في حمض الكبريت ذو التركيز دون 80 % ، يذوب 1-كلورو -2،4 ثاني نيترو البنزين ولكن بصعوبة .

TABLE 102
SOLUBILITY OF 1-CHLORO-2,4-DINITROBENZENE

Solvent	g/100 g of the solvent			
	15°C			100°C
Water	0.0008	at 50°C	0.041	0.159
Methyl alcohol	11.226	at 32°C	32.37	
Ethyl alcohol abs.	8.246	at 32.5°C	18.89	
Ethyl ether	23.517	at 30.5°C	128.13	
Acetone	267.9	at 30°C	581.0	
Ethyl acetate	119.4	at 50°C	287.5	
Chloroform	102.76	at 32°C	210.0	
Carbon tetrachloride	3.851	at 31°C	28.87	
Carbon disulphide	4.212	—	—	
Benzene	158.43	at 31°C	359.64	
Toluene	139.89	at 31.5°C	282.55	
Pyridine	2.633	at 20°C	20.85	

الخواص الكيميائية :

إن ذرة الكلور أورثو أو بارا بالنسبة لمجموعة نيترو تكون بشكل خاص قابلة للتفاعل ومن السهل استبدالها . هناك أمثلة عديدة عن هذه التفاعلات والمستخدمة في تحضير المتفجرات وهي موضحة لاحقاً في دراسة طرق تحضي ثاني نيترو الفينول ، ثاني نيترو الأنيسول ، سلفون هكسا نيترو ثاني فينيل الأمين ، ثاني نيترو الأنيلين ، التيتريل ... إلخ . يتفاعل كلورو ثاني نيترو البنزين مع سلفيد الصوديوم والكبريت ليعطي أصبغة الكبريت . كما أن تأثير ومفعول ثاني سلفيد الصوديوم يؤدي إلى تشكل سلفيد رباعي نيترو ثاني فينيل .

Cl, NO_2, NO_2 —KHS→ SH, NO_2, NO_2

وعندما يعالج بـ KHS في محلول كحولي يعطي ثاني نيترو البنزين ، مركب ثاني نيترو ثيو فينول .

والتفاعل يكون من نموذج ونمط الاستبدال النووي : "nucleophilic" .

يتفاعل كلورو ثاني نيترو البنزين مع البيريدين ليشكل كلوريد ثاني نيترو فينيل البيريدنيوم "vongerichten" .

N^+, Cl^-, NO_2, NO_2

وقد يستخدم هذا المركب ذو الفعالية العالية من أجل تفاعلات أخرى متعددة Zincke , فمثلاً يشكل مع سلفيد الهيدروجين مشتق رباعي نيترو لسلفيد ثنائي الفينيل (Zincke و Weisspfenning) .

$$2\left[O_2N-C_6H_3(NO_2)-N^{+}C_5H_5\right]Cl^- + H_2S \longrightarrow O_2N-C_6H_3(NO_2)-S-C_6H_3(NO_2)-NO_2 + 2\,C_5H_5N^+HCl^- \quad (3)$$

وعندما يتفاعل مع مركبتان أو ثيو فينول ذو الصيغة العامة RSH ، فإنه يعطي ثيو إيثر (Bielig و Reidies) .

$$RS-C_6H_3(NO_2)_2 \text{ (SR, } 2\text{-}NO_2\text{, } 4\text{-}NO_2)$$

إن 1-كلورو -2،4 ثاني نيترو البنزين التجاري المحضر بواسطة نيترة مزيج من o و p كلورو نيترو البنزين عادة ما يحتوي على النظير 1،2،6 . يختلف الأخير عن النظير 1،2،4 في بعض من ميزاته وخواصه . وبالنسبة لـ Borsche

و Rantscheff فإنه فقط النظير 1،2،4 الذي يمكن أن يتفاعل مع ملح الصوديوم لإستير أستيل الأستيك مع بقاء النظير 1،2،6 بدون تغير أو تبدل

$$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NO}_2)_2 \xrightarrow{CH_3COCHNaCOOC_2H_6} \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH(COCH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5)(\text{NO}_2)_2 \quad (4)$$

قام ostromyslenskii بتحديد بنية وتركيب النظير 1،2،6 من خلال التفاعلات التالية المؤدية إلى حمض البكريك .

$$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NO}_2)_2 \xrightarrow{KOH} \text{C}_6\text{H}_3\text{OH}(\text{NO}_2)_2 \xrightarrow{HNO_3} \text{C}_6\text{H}_2\text{OH}(\text{NO}_2)_3$$

(5)

وعند استخدام كلورو ثاني نيترو البنزين في صناعة المتفجرات ، فإن المنتجات المستحصل عليها (مثل ثاني نيترو الأنيسول ، ثاني فينيل الأمين) تكون تقريباً معروضة دوماً لعملية نيترة أخرى وإضافية .

وبعد ذلك يعطي كلا النظيرين 2،1،6 و 4،2،1 نفس مشتق ثلاثي النيترو ، أي 1-كلورو-6،4،2 ثلاثي نيترو البنزين . وفي حالات كهذه لا يكون فصل النظائر وبالتالي تحضير أيسومر 1،2،4 النقي بشكل عالي أمراً ضرورياً . وهناك حالات متعددة ، تكون فيها عملية ضبط التفاعل أمراً صعباً بسبب وجود كلا النظيرين . أي عندما تضبط العملية بواسطة تحديد نقطة الانصهار الخاصة

بالمنتج ، بعد ذلك ينفصل *o* و *P* كلورو ثاني نيترو البنزين وتتم نيترة الأخير منهما فقط ، ويستحصل على 1–كلورو –4،2 ثاني نيترو البنزين النقي .

السميّة :

إن نظائر كلورو ثاني نيترو البنزين تكون سامة بشكل عالي . والتماس مع الجلد يكون مؤذياً وضاراً ويسبب الأكزيما . وقد أشار كل من Smiriagin و Shapiro (أنه من بين 54 امرأة كانت تعمل بيديها وتغمسهما في السائل الحاوي على 0.003 % من 1–كلورو –4،2 ثاني نيترو البنزين ، عانت كلهن ما عدا اثنتان من الأكزيما بعد مرور شهر من تعرضهن وكن غير قادرات على أداء العمل لمدة 8 – 23 يوم أو حتى أكثر من ذلك .

إن الحد الأعظمي المسموح به لتركيز كلورو ثاني نيترو البنزين في الجو يبلغ 0.001 ملغ / لتر وذلك حسب رأي Lazarev . وبعيداً عن الأضرار الجلدية ، فإن أعراض التسمم بكلورو ثاني نيترو البنزين تكون مماثلة لتلك التي يسببها ثاني نيترو البنزين وتتمثل بشكل رئيسي بظهور وهن عام انخفاض في عدد كريات الدم الحمر ، اضطراب في وظائف جهاز الهضم وفشل قلبي . وقد تكون المعالجة صعبة أحياناً وخاصة في حالة الجهاز الهضمي وإصابات القلب بينما تكون أسهل نسبياً في الإصابات الجلدية . يتحول 1–كلورو –2–4 ثاني نيترو البنزين في الجسم الحي إلى *m* نيترو الأنيلين و نيترو أمينو فينول .

Cl, NO_2, NO_2 → NH_2, NO_2 + OH, NH_2, NO_2 (6)

يمكن تحديد كلا المركبين بشكل قياسي لوني وذلك بواسطة الديأزة ومن ثم تتبع بارتباط بـ B نفتول وعادة يترافق تفاعل نيترة كلورو البنزين بتفاعلات أكسدة ، مؤدية إلى تشكل الفينولات مثل : 1–كلورو –4 نيترو 5–هيدروكسي البنزين (2– نيترو –5–كلورو الفينول) . بنسبة تبلغ حوالي 0.1 % .

Cl
HO
NO_2

هناك شوائب أخرى موجودة في كلورو ثاني نيترو البنزين وهي : كلورو نيترو البنزين كمنتجات للنيترة غير الكاملة ، و*m* ثاني نيترو البنزين المشكل من البنزين الموجود في كلورو البنزين وكلورو البكرين .

د . تصنيع *o* و*P* كلورو نيترو البنزين

طريقة I.G.Griesheim :

تم تطبيق الطريقة التالية في مصانع I.G.Griesheim من أجل نيترة كلورو البنزين إلى *o* و*P* كلورو ثاني نيترو البنزين . حيث يشحن جهاز نيترة من الحديد الصب بـ 9530 كغ من مزيج النيترة ذو التركيب التالي :

HNO_3 30 % .

H_2SO_4 56 % .

H_2O 14 % .

بعد ذلك تدخل كمية 3500 كغ من كلورو البنزين الناتج عن مرحلة الاستخلاص من العملية (وذلك كما ذكر أدناه) بشكل تدريجي إلى جهاز النيترة ، مع استمرار التحريك المستمر . يجب أن يكون كلورو البنزين ذو نقاوة عالية ويغلي في الدرجة 132°م ويقطر ضمن مجال حرارة يقدر بـ 0.5°م . ومبدئياً يجب الاحتفاظ بدرجة الحرارة 40°م مع السماح لها أن ترتفع إلى 55°م في نهاية العملية . بعد ذلك تسخن محتويات جهاز النيترة إلى الدرجة 70 – 80°م خلال فترة تمتد إلى 2ساعة وذلك قبل النقل إلى فاصل مبطن بآجر من السراميك المقاوم للحمض .

بعد أن يهدأ ويستقر المزيج تسحب الطبقة الحمضية السفلى إلى صهريج خاص حيث تحرك مع كلورو البنزين كي تستخدم من أجل عملية النيترة التالية. وبهذه الطريقة يستخلص جزء من كلورو نيترو البنزين المذاب في الحمض مع مخلفات وبقايا حمض النتريك وأكاسيد النيتروجين بواسطة كلورو البنزين . تغسل الطبقة العلوية الزيتية من كلورو نيترو البنزين بالماء ، وبعد ذلك بمحلول كرنات الصوديوم ومرة ثانية بالماء وتتبع بالتجفيف تحت ضغط مخفض . إن تجفيف المنتج يكون ضرورياً لمنع تآكل وصدأ جهاز البلورة . وبهذه الطريقة يستحصل على 4850 كغ من كلورو نيترو البنزين الخام (بدرجة انصهار 52°م) وهو مردود مكافئ لـ 98 % من المردود النظري .

طريقة I.G.Leverkusen :

تشحن كمية 4500 كغ من كلورو البنزين إلى 2500 كغ من الحمض المنهك الناتج عن الدفعة السابقة في جهاز نيترة بسعة 10م^3 . بعد ذلك تضاف كمية 7100 كغ من الحمض الممزوج الحاوي على :

HNO_3 %35 .

H_2SO_4 %52.5 .

H_2O %12.5 .

مع التحريك والتبريد ، بحيث ترتفع درجة الحرارة تدريجياً في غضون 9ساعات من 20°م إلى 50°م بعد ذلك تحرك المحتويات لمدة 3ساعات عند الدرجة 80°م .

تؤخذ عينة من أجل اختبار المنتج المغسول والمجفف (بدرجة انصهار min 53°م) . ويجب أن يمتلك الحمض المنهك كثافة تقدر بـ 1.620 في الدرجة 15°م وبمحتوى من HNO_3 أقل من 0.4 % ومحتوى من HNO_2 أقل من 0.4 % . وعادة تكون الأرقام كالتالي 0.0 % و0.2 % نسبياً .

وإن كان الاختبار مقنعاً ، تترك محتويات جهاز النيترة لمدة 3ساعات كي تستقر ثم يسحب الحمض المنهك عبر زجاج بصري إلى وعاء استخلاص بسعة 10م^3 . ينقل بعدها الحمض المنهك بعد التبريد والترقيد إلى وعاء الحمض المنهك بسعة 18م^3 ومن هنا ، بعد التوقف ، يرسل أخيراً إلى وحدة تركيز الحمض يستعمل كلورو البنزين الناتج عن مرحلة الاستخلاص من أجل دفعة النيترة التالية . ويرسل كلورو نيترو البنزين إلى صهريج غسل بسعة 10م^3 ومبطن بالقرميد . وهنا يحرك ثلاث مرات بـ 3000 لتر من الماء عند الدرجة 60 – 70°م بواسطة تيار هوائي حتى يصبح معتدلاً بالنسبة لأحمر الكنغو .

بعد ذلك يغسل بـ 20 كغ من كربونات الصوديوم في 3000 لتر من الماء وأخيراً يغسل بالماء الساخن من أجل تعديله . يجفف المنتج في درجة الحرارة 90– 100°م تحت ضغط مخفض في وعاء تجفيف بسعة 7 م^3 مسخن بواسطة وشيعة تسخين يبلغ المردود 98 % من المردود النظري .

للمنتج درجة انصهار تبلغ 53–54°م ، مع محتوى من مركبات ثاني النيترو يبلغ دون 0.1% ويكون خالياً من نيترو الفينول . والحمض المنهك يحتوي 70 % من H_2SO_4 .

فصل النظائر :

من أجل فصل o و P كلورو نيترو البنزين ، قامت مصانع Leverkusen ببلورة كميات كبيرة (14.000–15.000 لتر على شكل دفعات) من كلورو نيترو البنزين الخام في جهاز بلورة بسعة 15 م^3 ومزود بوشيعتي تبريد (مساحة التبريد تغطي 600 م^2) . تفصل الوشيعتان عن بعضهما البعض بواسطة لوح أفقي مثقب . يشحن جهاز البلورة بكلور نيترو البنزين الخام والساخن (بدرجة 80–100°م) .

يبرد بعدها المنتج إلى الدرجة 20°م خلال 25 ساعة ، بعدها يسحب المزيج التصلبي السائل (6000–7000 لتر) عبر حنفية الموجودة أسفل جهاز البلورة والتي تستغرق حوالي 8ساعات . تغسل المخلفات البلورية في جهاز البلورة ثلاث مرات بكحول الميثيل (2000–4000 لتر في كل مرة) .

ويستخدم الكحول الذي استعمل في عملية الغسل الأولى من أجل الغسل مرة ثانية . يتم الغسل بالكحول الذي استخدم لوحده مرة واحدة ، بينما استخدم في المرة الثالثة كحول الميثيل المقطر حديثاً .

بعد استخدامه ثلاث مرات ، يرسل كحول الميثيل إلى وحدة التقطير ، حيث يعاد تقطيره ويعاد إلى عملية الغسل . والبقايا المتروكة بعد تقطير الكحول تضاف إلى المادة التصلبية السائلة .

والمنتج المغسول المتروك في جهاز البلورة هو p- كلورو نيترو البنزين التجاري النقي ويجب أن تكون له درجة تجمد تقدر بـ 82–82.5°م . وإن لم يكن كذلك ، عندها يجب تقديم عملية غسل إضافية . تذهب المادة التصلبية السائلة إلى عمود التقطير حيث تفصل وتجزأ إلى أجزاء تحت ضغط في المستقبل يقدر بـ 10 ملم زئبقي وفي الدرجة 180°م في أسفل العمود ، بينما تبلغ درجة الحرارة في المكثف التجزئي (المخصص من أجل إزالة الشوائب المائعة الثقيلة) 100–120°م .

والقطفة الأولى (I) هي عبارة عن مزيج من نظائر كلورو البنزين ونظائر كلورو نيترو البنزين وبشكل أساسي m كلورو نيترو البنزين . والجزء الثاني (II) يكون غنياً بـ P- كلورو نيترو البنزين وأخيراً تقطر القطفة الئيسية ، والتي تتصهر مبدئياً في الدرجة 35°م وكلما اتجهنا نحو نهاية التقطير تصل الدرجة إلى 28°م .

والقطفة الثالثة (III) هي عبارة عن o- كلوو نيترو البنزين ذات النقاوة 90%. ومن القطفة الأولى (I) يسحب مزيج حاوي على 72 % من m كلورو نيترو البنزين و28% من p كلورو نيترو البنزين بواسطة التقطير .

وبمعالجة هذا المزيج بمحلول هيدروكسيد الصوديوم يتحول النظير P إلى p نيترو فينول ، بينما يبقى النظير m بدون تغيير أو تبديل . والقطفة والثانية (II) تعاد بلورتها . ومن القطفة الثالثة (III) يعزل o- كلورو نيترو البنزين بواسطة البلورة ، ويتأثر بالتبريد البطيء إلى الدرجة 15–18°م لمدة حوالي 80ساعة . لا تغسل البلورات الناتجة بكحول الميثيل . وينصهر المنتج عند حوالي الدرجة 32°م . ويضاف سائل البلورة إلى السائل الناتج عن عملية البلورة الأولى .

وفي مصنع Griesheim تفصل النظائر بطريقة مماثلة ولكن باستعمال كلورو بنزين من أجل الغسل بدلاً من كحول الميثيل .

هـ . نيترة p كلورو نيترو البنزين إلى 1–كلورو –2،4 ثاني نيترو البنزين

حسب طريقة Griesheim حول نيترة p كلورو نيترو البنزين إلى 1– كلورو 2–4 ثاني نيترو البنزين تقدم كمية 4500 كغ من P كلورو نيترو البنزين المصهور (بدرجة انصهار 82.4°م) إلى جهاز النيترة وتتبع بـ 5700 كغ من مزيج النيترة : HNO_3 35 % . H_2SO_4 65 % . مع التحريك المؤقت والتبريد .

يزود جهاز النيترة المصنوع من الحديد الصب ذو السعة 8م^3 بغلاف ووشيعة رصاصية . تبدأ النيترة في الدرجة 95°م بعد ذلك تنخفض درجة الحرارة إلى 45-55°م . وبعد أن يضاف كل الحمض يحرك المزيج لمدة 2ساعة في الدرجة 65°م . وتعتبر النيترة كاملة عندما تتصلب عينة من المنتج الجاف عند الدرجة 49.6°م .

يبرد بعدها المزيج في جهاز النيترة إلى الدرجة 55-60°م ويجفف بـ 1000 كغ من الماء ، ومن ثم يحرك ويترك حتى يستقر ، ثم تصفى طبقة الحمض المنهك السفلى وتمزج مع كلورو البنزين من أجل استرداد أكاسيد النيتروجين ومركبات النيترو الموجودة في الحمض . بعد ذلك تتم نيترة كلورو البنزين إلى كلورو نيترو البنزين (وذلك كما ذكرنا أعلاه) بينما يذهب الحمض المنهك إلى وحدة التركيز من أجل الحصول على حمض الكبريت المركز . تغسل طبقة مركب النيترو بالماء الدافئ ، بعد ذلك بمحلول مخفف دافئ من كربونات الصوديوم وتغسل ثانية بالماء الدافئ . يجفف مركب النيترو والمغسول بالتسخين تحت ضغط مخفض . ومن 100 كغ من *p*- كلورو نيترو البنزين يستحصل على 128.5 كغ من 1-كلورو -4،2 ثاني نيترو البنزين والذي يبلغ 98.5% من المردود النظري .

نيترة كلورو البنزين إلى كلورو ثاني نيترو البنزين

طريقة Griesheim :

إن نيترة كلورو البنزين إلى كلورو ثاني نيترو البنزين بدون فصل نظائر كلورو نيترو البنزين تتم على مرحلتين متعاقبتين في نفس جهاز النيترة .

النيترة الأحادية :

تمزج كمية 3000 كغ من كلورو البنزين الذي يغلي في درجة حرارة 0.8°م مع الحمض المنهك الناتج عن النيترة الثنائية والحاوي على 78 % من H_2SO_4 وبعد ذلك 1850 كغ من مزيج النيترة ذو التركيب :

HNO_3 87–88 % . H_2SO_4 11 % .

يضاف إلى المحلول في درجة حرارة 40–55°م ، بينما يستمر التحريك والتبريد . يسخن الكل إلى الدرجة 70°م ويحرك في درجة الحرارة هذه لمدة 2ساعة . وعندما تتم النيترة ، يتوقف المحراك ويسمح للمزيج أن يبقى في حالة راحة . بعد أن ينفصل إلى طبقتين ، تنقل الطبقة السفلى المؤلفة من الحمض المنهك الحاوية على 70 % من H_2SO_4 إلى صهريج بسعة 13م^3 ومبطن بآجر مقاوم للحموضة حيث يحرك مع كلورو البنزين . إن كلورو البنزين ، الحاوي الآن على كلورو نيترو البنزين والمستخلص من الحمض المنهك يستخدم من أجل النيترة ، بينما يتم تركيز الحمض الخالي من مركب النيترو .

النيترة الثنائية :

تدخل كمية 5100 كغ من مزيج النيترة ذو التركيب :

HNO_3 35 % ، H_2SO_4 65 % .

إلى داخل جهاز النيترة الحاوي على كلورو نيترو البنزين ، ويحتفظ بدرجة الحرارة 50–55°م عند هذا الحد بواسطة التبريد . يسخن المجموع إلى الدرجة 70°م ويحرك لمدة 2ساعة في الدرجة 70–80°م تكون النيترة كاملة إذا كان لعينة المنتج درجة انصهار تقدر بـ 47.6°م وعندما تقطر بخارياً بعد أن تتحول إلى قلوية ، لا يعطى ناتج التقطير رائحة *o*- نيترو فينول .

بعد أن تتم عملية النيترة بشكل كامل ، يبرد الكل إلى الدرجة 50°م ويخفف عند درجة الحرارة هذه بـ 390 كغ من الماء ويسمح له أن يبقى في حالة راحة من أجل الفصل .

تستخدم طبقة الحمض المنهك السفلى والحاوية على 78 % من H_2SO_4 من أجل النيترة الأحادية . يغسل كلورو ثاني نيترو البنزين الذي يشكل الطبقة العليا بالماء الدافئ وبعد ذلك بمحلول مخفف دافئ من كربونات الصوديوم ومرة ثانية بالماء الدافئ ، حتى يتحرر بشكل كامل من الحمض ثم يجفف بواسطة التسخين تحت ضغط مخفض في صهريج بسعة 20 $م^3$.

ومن 100جزء من كلورو البنزين يستحصل على 175جزء من كلور نيترو البنزين بدرجة انصهار 47.6°م والذي يتوافق مع 97.5% من المردود النظري

و . مشتقات ثلاثي النيترو لكلورو البنزين :

من بين مشتقات ثلاثي النيترو لكلورو البنزين ، هناك 1-كلورو -2،4،6 ثلاثي نيترو البنزين (بدرجة انصهار 81.5-83°م) والمعروف باسم كلوريد البكريك والذي يعتبر الأكثر أهمية ، ويأتي في الأهمية بعده -1-كلورو-2،4،5 ثلاثي نيترو البنزين (بدرجة انصهار 116°م) .

Cl, O_2N, NO_2, NO_2 Cl, NO_2, O_2N, NO_2

كلوريد البكريك :

تم الحصول على 1-كلورو -2،4،6 ثلاثي نيترو البنزين (كلوريد البكريك) من قبل Pisani في عام 1854 في أثناء تفاعل بنتا كلوريد الفوسفور مع حمض البكريك ، وبشكل مماثل حضر Ullmann كلوريد البكريك عند معالجة حمض البكريك بالتولوين -*p* سلفون كلوريد وكلا الطريقتين ينظر إليهما من وجهة نظر

نظرية . إلا أن الطريقة التي قدمها R.Royer و Spencer و Wright فهي ذات أهمية عملية وتعتمد على تفاعل بكرات البيريدين مع الفوسجين الذي يتشكل منه كلوريد البكريك بمردود نظري . والبيريدين الموجود في المحلول المائي والمتروك بعد فصل كلوريد البكريك يعاد توليده كبكرات وذلك بواسطة معالجة المحلول بحمض البكريك . تعاد البكرات إلى العملية وبالنسبة لـ T.Urbanski و Kubosek و Dworak .

يمكن استبدال الفوسجين بكلوريد ثيونيل ، ومن أجل التطبيق الصناعي تم تطوير الطريقة في Griesheim والتي تعتمد على نيترة 1-كلورو -4،2 ثاني نيترو البنزين وقد استخدمت في ألمانيا خلال الحرب العالمية الأولى .

وكما يؤكد Desvergen فإن النيترة بهذه الطريقة تنجز حسب التالي :

تذاب 100 جزء من كلورو ثاني نيترو البنزين في 200 جزء من 40 % من الأوليوم . ويضاف مزيج من 400 جزء من حمض الكبريت اللامائي و 300 جزء من 94 % من حمض النتريك إلى المحلول .

ويسخن المجموع إلى الدرجة 150°م مع استمرار التحريك ويحتفظ بدرجة الحرارة هذه لمدة 3 ساعات أخرى .

وبعد التبريد ، يترك المزيج من أجل البلورة ويرشح ومن ثم يغسل بالماء البارد.

وبالنسبة لـ Desvergen و Frankland و F.H Garner يمكن نيترة كلورو ثاني نيترو البنزين بمزيج حاوي على أقل حد من حمض النتريك وحد أكبر من حمض الكبريت .

وللمنتج الناتج درجة نقاوة أعلى وكذلك يكون المردود عالياً . ويقترح Desevergen مزيجاً مؤلفاً من 560 جزء من حمض الكبريت (100 %) و 150 جزء من حمض النتريك (93 %) من أجل نيترة 100 جزء من كلورو نيترو البنزين المذاب في 200 جزء من 40 % من الأوليوم في الدرجة 150°م

كما قام Garner و Frank land بإذابة 100جزء من كلورو ثاني نيترو البنزين في 750 جزء من حمض الكبريت (100 %) وأضافوا 125 جزء من حمض النتريك (93 %) إلى المحلول .

ويشير Desergen إلى أنه بمقارنة الطرق الثلاثة ، تبدو الطريقة الثالثة الأفضل وذلك كما يبدو من الأرقام التالية الموضحة في الجدول 103 .

TABLE 103

Method	Theoretical yield %	Melting point of the product °C
Griesheim	55	65
Desvergnes	82.5	75.8
Frankland and F. H. Garner	85	76

الخواص الفيزيائية :

يكون كلوريد البكريل ذواباً بشكل ضئيل في الماء وفي الدرجة 15°م تذوب 0.0178 جزء منه وعند الدرجة 100°م يذوب 0.346 جزء منه في 100 جزء من الماء .

وعند الإذابة في الماء الساخن يخضع كلوريد البكريل لحلمهة جزئية ، ويتشكل حمض البكريل والبيانات عن ذوبانية كلوريد البكريل في المذيبات العضوية معطاة في الجدول 104 .

ويؤكد Kast أن الوزن النوعي لكلوريد البكريل المصهور وبعد ذلك المتصلب يبلغ 01.76 .

TABLE 104

SOLUBILITY OF PICRYL CHLORIDE IN ORGANIC SOLVENTS (g/100 g OF SOLVENT)

Solvent	at 17°C	at 50°C
Methyl alcohol	10.24	34.8
Ethyl alcohol (absolute)	4.48	15.1
Ether	7.23	10.6*
Ethyl acetate	91.5	238.35
Acetone	212.0	546.4
Chloroform	12.36	233.4
Carbon tetrachloride	0.56	2.45
Benzene	36.39	428.1
Toluene	89.44	321.1

* At 31°C.

الخواص الكيميائية :

إن ذرة الكلورين في جزيء كلوريد البكريل تكون فعالة بشكل استثنائي . بالإضافة إلى أن الحلمهة إلى حمض البكريك عندما يسخن مع الماء ، كما ذكرنا أعلاه ، فإن كلوريد البكريل يمكن أن يعطي حمض البكريك عندما يسخن مع الكحولات وذلك حسب المعادلة التالية :

$$C_6H_2(NO_2)_3Cl + ROH \longrightarrow C_6H_2(NO_2)_3OH + RCl \qquad (7)$$

إذا استمر التفاعل بوجود هيدروكسيد البوتاسيوم ، الصوديوم أو الكالسيوم ، فإنه تتشكل إيثرات حمض البكريك المماثلة :

$$C_6H_2(NO_2)_3Cl \xrightarrow[NaOH]{ROH} C_6H_2(NO_2)_3OR$$

(8)

يمكن الحصول على نفس المركبات بواسطة تأثير ومفعول الكحوليت المماثلة ، وذلك من خلال تشكل منتجات الإضافة المتوسطة :

$$\text{2-Cl-1,3,5-}(NO_2)_3C_6H_2 \xrightarrow{CH_3ONa} (CH_3O)_2C_6H_2(NO_2)_2{=}NOONa \longrightarrow \text{2-}OCH_3\text{-1,3,5-}(NO_2)_3C_6H_2 \quad (9)$$

إن التفاعل المتبادل لنسب المول المتكافئة لكلوريد البكريك يعطي عدداً من التفاعلات ، وذلك حسب الفحوصات التي قدمها Farmer مؤخراً . وهناك مرحلتين للتفاعل : المرحلة الأولى تكون سريعة جداً وتعطي لوناً كثيفاً وتتبع بحالة يتلاشى فيها اللون الأحمر تدريجياً . وبعد مرور بضعة أيام ، يصبح المحلول أصفر اللون وشاحباً ويعطي بكرات الميثيل (ثلاثي نيترو الأنيسول) . ويتشكل جزء من بكرات الميثيل في أثناء المرحلة الأولى (40 %) والباقي يتشكل في أثناء المرحلة الثانية .

ويقترح Farmer الآلية التالية للتفاعلات :

المرحلة الأولى (تكون سريعة في درجة حرارة الغرفة) .

مطلوب تصوير التفاعلات ص 462.

المرحلة الثانية (تحول جزئي للمنتج II) إلى بكرات الميثيل .

مطلوب تصوير التفاعل الخاص بها .

ومع الأمونيا أو الأمينات يعطي كلوريد البكريك بكراميد أو مشتقاته :

$$2,4,6\text{-}(O_2N)_3C_6H_2Cl \xrightarrow{NH_2R} 2,4,6\text{-}(O_2N)_3C_6H_2NHR \qquad (10)$$

كما أن تفاعل كلوريد البكريك مع هيدروكلوريد هيدروكسيل الأمين يستحق الذكر هنا ، وكما لاحظ Borsche ، يتشكل بكراميد بدلاً من مشتق فينيل هيدروكسيل الأمين المتوقع :

$$2,4,6\text{-}(O_2N)_3C_6H_2Cl \xrightarrow{NH_2OH} 2,4,6\text{-}(O_2N)_3C_6H_2NH_2 \qquad (11)$$

وعندما يتفاعل مع هيدروكسيد الأمين بوجود خلات الصوديوم ، وجد أن بكريك الكلوريد يشكل ثاني نيترو ثاني نيترو البنزين (Nietzki و Dietschy).

قد يستخدم كلوريد البكريك كمادة بداية من أجل تحضير ثلاثي نيترو البنزين ومع عوامل الاختزال القوية ، يعطي كلوريد البكريك ثلاثي أمينو البنزين [Fleisch] .

$$2,4,6\text{-}(O_2N)_3C_6H_2Cl \xrightarrow{zn + HCl} 1,3,5\text{-}(H_2N)_3C_6H_3 \qquad (12)$$

يكون كلوريد البكريك مادة سامة . ويتصرف بنفس الطريقة التي يتصرف بها كلورو ثاني نيترو البنزين إلا أنه يكون أقل سمية . ومع هيدروكربونات العطرية مثل النفتالين ، أنثراسين ، أسينافاثين ، الفلورين ، فيثانثرين ، الريتين ، يشكل كلوريد البكريك مركبات إضافة بنسبة مولية تقدر بـ 1:1 . ونورد هنا بعض البيانات المتعلقة بهذه المركبات (الجدول 105) .

TABLE 105

Picryl chloride and the second component	m. p., °C
Acenaphthene	113.2
Anthracene	decomp.
Fluorene	64.6
Naphthalene	91.2
Phenanthrene	82.4
Retene	53.5

وحسب رأي (Jefremove و Frolova) يشكل كلوريد البكريك مع 1-كلورو 2-4 ثاني نيترو البنزين مركب إضافة (بنسبة مولية 1:1) في درجة انصهار تقدر بـ 31.2°م . وبداية أشار كل من Frankland و Garner P.H و Desvergnes إلى مسألة تشكل مادة تصلبية بسيطة حاوية على 44-45 % من كلوريد البكريك بدرجة انصهار 25.0-25.6°م .ومؤخراً أكد T.urbanski ، Semenczuk و Gorski وجهة نظر Jefremove و Frolova يتفاعل كلوريد البكريك مع البيريدين ليشكل كلوريد بكريك بيريدنيوم (IV) .

N + Cl - O2N NO2 NO2

وهذا المركب الذي حضره بداية Wedekind يكون أكثر تفاعلاً من كلوريد ثاني نيترو فينيل البيريدنيوم ويصف Bielig و Reidies التفاعل بعد العمل الذي قام به Zinde و Weisspfenniy والذي يؤدي إلى تشكل سلفايد هكسا نيترو ثاني فينيل (سلفيد البكريك) .

وقد وجد okon في عدد من دراساته أنه عندما يتفاعل كلوريد بكريك البيريدنيوم مع الفينولات أو الأمينات العطرية ، يستحصل على مشتقات من أكسيد ثلاثي نيترو وثاني فينيل أو ثلاثي نيترو ثاني فينيل أو ثلاثي نيترو ثاني فينيل الأمين .

NO_2 — O — NO_2 — NO_2 NO_2 — NH — NO_2 — NO_2

وعند معالجة كلوريد بكريك البيريدنيوم مع الكحول حصل Hodges على بكرات بكريك البيريدنيوم . وقد تم الحصول على نفس الملح من قبل okon عند تعريض كلوريد بكريك البيريدنيوم للحلمهة بواسطة محلول مائي من البيريدين .

1–كلورو–2،4،5 ثلاثي نيترو البنزين :

وبنيترة 1–كلورو –3،4 ثاني نيترو البنزين مع حمض النتريك بوجود 40% من الأوليوم في درجة حرارة تقدر بـ 140–150°م يتشكل نظير كلوريد البكريك ، 1–كلورو–2،4،5 ثلاثي نيترو البنزين .

وتظهر مجموعة نيترو في موقع أورثو بارا بالنسبة لمجموعات نيترو والأخرى قدرة تفاعلية عالية أكبر من قدرة ذرة الكلورين . ولهذا السبب يمكن أن يتشكل كلورو ثاني نيترو الأنيلين بواسطة مفعول الأمونيا على سبيل المثال تصبح ذرة الكلورين في 1-كلورو -2،4 ثلاثي نيترو البنزين فعالة فقط في درجات الحرارة العالية :

$$\text{Cl-C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-}(NO_2)_3 \xrightarrow{NH_2} \text{Cl-C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-}(NO_2)_3 \qquad (13)$$

رسم لنيترة كلورو البنزين :

يمثل الرسم التالي العملية الكاملة لنيترة كلورو البنزين إلى مشتقات ثلاثي نيترو :

Cl → 34% ; 65% ; 1%

الخواص الثرمو كيميائية والانفجارية لكلورو نيترو البنزين

قام Desvergen باختبار الميزات الانفجارية لـ 1–كلورو –2،4 ثاني نيترو البنزين في قنبلة مانومترية . وعند كثافة 0.25 ، وبالمقارنة مع مركبات ثاني النيترو الأخرى ، حصل على الضغوط التالية :

من أجل كلورو ثاني نيترو البنزين 2016 كغ / سم^2 .

من أجل كلورو ثاني نيترو الفينول 2084 كغ / سم^2 .

من أجل ثاني نيترو البنزين 2194 كغ / سم^2 .

ويمكن التوصل مما ورد أعلاه أن الميزات الانفجارية لكلورو ثاني نيترو البنزين تكون أدنى بشكل طفيف عن ميزات ثاني نيترو البنزين .

والتجارب التي جرت بكلورو ثاني نيترو البنزين عند خلطه مع حمض البكريك من أجل ملئ الطلقات لم تعطي نتائج مرضية .

مشتقات النيترو لبارا ثنائي كلورو البنزين :

في صناعة المتفجرات ، حازت مشتقات النيترو لبارا ثنائي كلورو البنزين و1،3،5 ثلاثي كلورو البنزين على أهمية خاصة . ويعتبر بارا ثنائي كلورو البنزين هو الأكثر أهمية من بين نظائر ثاني كلورو البنزين وذلك لكونه المنتج الرئيسي في عملية كلورة البنزين والنظائر الأخرى تتشكل بكميات أصغر .

وقد تم الحصول على مشتقات أحادي وثنائي النيترو من قبل Jungfleish في 1868 . وقد أشار Körner إلى أن منتج نيترة p ثاني كلورو البنزين يتألف من النظائر α و B . وقام Morgan وNorman بعزل نظير آخر وهو النظير Y . وقد تفحص هولمان طرق تحضير وخواص كل هذه النظائر.

وفي نهاية الحرب العالمية الأولى استخدم بارا ثنائي كلورو ثاني نيترو البنزين في الولايات المتحدة الأمريكية من أجل ملئ الطلقات تحت اسم "Parazol" . وعندما تم تفجيره ، أنتج غاز مهيج ومثير وذلك بسبب الكميات الكبيرة من

الكلورين في الجزيء . وقد يكون هذا السبب في استخدامه كمادة متفجرة وذلك لأن قدرته كانت ضعيفة نسبياً .

مشتقات أحادي النيترو لـ *p*- ثاني كلورو البنزين :

تم الحصول على 1،4 ثاني كلورو 2–نيترو البنزين (بدرجة انصهار 55°م ودرجة غليان 267°م) من قبل Fleisch Jung وذلك بواسطة نيترة *p*- ثاني كلورو البنزين :

Cl, NO_2, Cl

كما تم عزل منتج ذو نقاوة عالية من قبل Beilstein وKurbatov من منتجات كلورة نيترو البنزين بوجود كلوريد أنتيمونيوم . كذلك استحصل على *o* و*m* كلورو نيترو البنزين في أثناء التفاعل . يحتوي المنتج الخام على كميات ضئيلة من كلورو بكرين كشائبة .

مشتقات ثاني النيترو لـ *p*- ثاني كلورو البنزين :

هناك ثلاثة نظائر لـ *p* ثاني كلورو ثاني نيترو البنزين : α (بدرجة انصهار 106°م) , β (بدرجة انصهار 101°م ودرجة غليان 318°م) وY (بدرجة انصهار 119°م) ، مع مجموعات النيترو في المواقع 2،6 (3،5) ، 2،3 و2،5 (3،6) .

Cl, O_2N, NO_2, Cl — Cl, NO_2, NO_2, Cl — Cl, NO_2, O_2N, Cl

α β Y

إن النظير 2،6 هو المنتج الأساسي لنيترة p ثاني كلورو البنزين ، ويتشكل النظير 2،3 بكمية أصغر والنظير 2،5 بكمية أصغر كذلك .

إن درجة الانصهار لمنتج النيترة الخام تتراوح ما بين 60°م و80°م . يمكن الكشف عن كميات ضئيلة من كلورو بكرين في المنتج . ويعتقد Macleod ، Pfund وKilpatrick أن النظائر 2،6 و2،5 تشكل مركب إضافة (بنسبة 2:3) وينصهر في الدرجة 81°م . وتكون هذه النظائر سامة جداً (Voegtlin) .

من الصعب إذابة 1،4 ثاني كلورو 2،6 ثاني نيترو البنزين في الماء والكحول البارد ، على الرغم من أنه يذوب وبسهولة في الكحول الساخن ومعظم المذيبات العضوية . واحدة من ذرات الكلورين (الذي يكون قريباً من مجموعة النيترو) يكون فعالاً جداً ويمكن استبداله بسهولة بمجموعة أخرى . وبالتالي فإنه عند غلي المركب بمحلول مائي من كربونات الصوديوم مثلاً فإننا نحصل على كلورو ثاني نيترو الفينول .

Cl
O_2N — — NO_2
Cl
⟶
OH
O_2N — — NO_2
Cl
(14)

ومع الأمونيا أو الأمينات يعطي الأمينات المماثلة ، وتكون هذه التفاعلات ميزة خاصة بمركبات كلورو النيترو . حصل هولمان على 1،4 ثاني كلورو –2،6 ثاني نيترو البنزين النقي جداً حسب الطريقة التالية :

(15)

إن القدرة التفاعلية لمجموعة النيترو في 1،4 ثاني كلورو -3،2 ثاني نيترو البنزين و1،4 ثاني كلورو -2،5 ثاني نيترو البنزين تكون عالية بشكل استثنائي وتفوق قدرة ذرة الكلورين .

وهكذا فقد لاحظ Körner أنه عند المعالجة بالأمونيا ، فإن النظير ثاني النيترو الذي يملك مجموعات NO_2 في المواقع 3،2 يتحول إلى ثاني كلورو نيترو الأنيلين . وقد وجد هولمان أنه مع الكحوليت الصوديوم يعطي المركب ثاني كلورو نيترو الأنيسول :

ويعتقد هولمان أن النظير 2،5 يتصرف بنفس الطريقة في المرحلة الأولى من التفاعل . ويمكن استبدال ذرة الكلورين بواسطة المعالجة المطوّلة بالكحوليت ويتشكل مشتق resorcinol :

$$\text{2,5-dichloro-1,4-dinitrobenzene} \xrightarrow{CH_3ONa} \text{(Cl, }OCH_3\text{, }O_2N\text{, Cl)} \xrightarrow{CH_3ONa} \text{(Cl, }OCH_3\text{, }O_2N\text{, }OCH_3\text{)} \quad (17)$$

مشتق ثلاثي النيترو 4،2،6 لـ 5،3،1 ثلاثي كلورو البنزين

يمكن تحضير 5،3،1 ثلاثي كلورو -4،2 ثلاثي نيترو البنزين (بدرجة انصهار 187°م) بواسطة نيترة 5،3،1 ثلاثي كلورو البنزين مع حمض النتريك اللامائي والأوليوم (Jackson وWing) إلا أنه بالنسبة لـ Van Ryn يكون المردود ضعيفاً .

$$C_6(Cl)_3(NO_2)_3$$

ولوحده لا يكون للمركب أهمية كمادة انفجارية ، لأن 5،3،1 ثلاثي كلورو البنزين يكون مادة انفجارية قوية جداً كمادة بدء . ويحضر بواسطة كلورة الأنيلين ويتبع بديأزة واختزال بالكحول . إلا أنه قد يستعمل من أجل تحضير مواداً انفجارية بميزات معينة ذات قيمة فمثلاً : مادة البدء وهي ثلاثي نيترو ثلاثي أزو البنزين أو من أجل مادة انفجارية قوية جداً مثل : ثلاثي نيترو ثلاثي ميثيل نيترو أمينو البنزين. وهو يستعمل في ألمانيا كمبيد للحشرات .

تصنيع 5،3،1 ثلاثي كلورو –6،4،2 ثلاثي نيترو البنزين :

طبقت معامل I.G.Griesheim العملية التالية من أجل تحضير المنتج المذكور أعلاه .: يشحن جهاز النيترة بـ 980 كغ من 30 % من الأوليوم الذي يضاف إليه 100 كغ من ثلاثي كلورو البنزين الصلب خلال ساعة واحدة . يسخن الجميع إلى حد الدرجة 100°م لمدة ساعة أخرى ويحتفظ به عند هذه الدرجة لمدة 2 – 3 ساعات أخرى مع التحريك المستمر . وبالاتجاه نحو النهاية تحدث عملية السلفنة . ويمكن اعتبار التفاعل كاملاً عندما تؤخذ عينة من المزيج من جهاز النيترة وتذوب بشكل كامل في الماء . وبعد التبريد لمحتويات جهاز النيترة إلى 50°م تضاف كمية 300 كغ من 99 % من حمض النتريك .

خلال فترة 4 ساعات ، وبينما يتم هذا ، ترتفع درجة الحرارة إلى الدرجة 100°م وبعد أن يضاف كل حمض النتريك يحرك المزيج لمدة 1 – 14ساعة أخرى وبعد ذلك خلال 8 ساعات أخرى ترتفع درجة الحرارة تدريجياً 140–145°م . والارتفاع السريع في درجة الحرارة سوف يؤدي إلى خطر التفكك ، وإن حدث هذا فإن محتويات جهاز النيترة يجب أن تصفى في صهريج أمان ، بعد الحصول على درجة الحرارة 140–145°م يحرك المزيج في جهاز النيترة في درجة الحرارة هذه لمدة 45 دقيقة . وعند هذه المرحلة من العملية يتبلور منتج التفاعل . ثم تبرد

محتويات جهاز النيترة إلى الدرجة 20°م وينقل بواسطة الهواء المضغوط إلى المرشح . ينقل المنتج المرشح إلى صهريج غسيل حيث يغسل بواسطة الخلط بالماء البارد ويتبع بالصفق مرات عديدة حتى يتحرر من الحمض (اختبار ورقة الكنغو) .

يحتوي الحمض المنهك 13 % من HNO_3 و $H_2SO_4 + SO_3$ المكافئ لـ 90 % من H_2SO_4 .

ويرشح المنتج الخالي من الحمض والمغسول على مرشح خوائي ويجفف تحت ضغط مخفض في الدرجة 100°م . وبهذه الطريقة 125 كغ من المنتج الذي ينصهر في الدرجة 189 – 190°م يتم الحصول عليها والتي تتوافق وتتماثل مع 72 % من المردود النظري .

ثانياً . مشتقات النيترو لفلورو البنزين :

هناك ثلاثة مشتقات نيترو هامة لفلورو البنزين هي :

F F F
NO2 O2N NO2
NO2 NO2 NO2

بدرجة انصهار 35ْم بدرجة انصهار 25.8ْم بدرجة انصهار 27ْم

درس عملية نيترة فلورو البنزين عدد من العلماء . ومعظم الأعمال المبكرة كانت مكرسة للنيترة الأحادية Wallack هولمان ، Swarts .

والنيترة الأحادية من أجل الحصول على 1،2،4 فلورو ثاني نيترو البنزين درسها هولمان وBeckman اللذين قاما بنيترة *p*- فلورو نيترو البنزين . وقد حضر Zahn وWüz بتحضير نفس مركب ثاني النيترو بواسطة نيترة فلورو البنزين .

وقد حضر 1،2،4،6 فلورو ثلاثي نيترو البنزين (فلور البكريك) من قبل olah ، pavlath ، J.Kuhn و Varsanyi وذلك بواسطة التأثير على 1،2،4 فلورو ثاني نيترو البنزين بمزيج نيترة مؤلف من حمض النتريك المدخن و 60 % من الأوليوم . وبلغ المردود منه 36 % من المردود النظري .

الفصل الثالث عشر

مشتقات النيترو للفينول

أولاً . معلومات عامة

من بين نترو فينول هناك 2،4،6 ثلاثي نترو فينول –حمض البكريك– الذي يعتبر ذو أهمية خاصة . والحقيقة هي أنه تم الحصول على هذا المركب بداية في منتصف القرن الثامن عشر ، ويمكن شرح هذا في ضوء السهولة الاستثنائية التي يمكن من خلالها تقديم مجموعة النيترو إلى الحلقة العطرية وذلك بسبب وجود مجموعة الفينول . يمكن تقديم ثلاثة مجموعات وذلك بالنيترة بحمض النيتريك ذو التركيز المنخفض نسبياً ، بينما يمّكن الحمض المركز من تقديم أربعة أو حتى خمسة مجموعات نترو .

كما أن وجود مجموعات النيترو يعزز الميزات الحمضية لمجموعة الفينول . ولهذا السبب تدعى مشتقات ثلاثي نيترو بالحموض ، فمثلاً يعرف ثلاثي نيترو الفينول باسم حمض البكريك وثلاثي نيترو ريسورسينول باسم حمض styphnic . تشكل هذه المركبات وبسهولة أملاحاً مع معادن أو أسس .

كذلك تشكل مشتقات بولي نيترو للفينولات مركبات إضافة مع الهيدروكربونات مثل نفتالين وبالنسبة لـ Hantzsch ، فإن نيترو فينول يتواجد على شكل صيغتين : فينوليك وهي صيغة عديمة اللون (I) , وصيغة ملونة quinonoid (II a و II b). ويحدث هذا مع حمض البكريك :

(I) (II a) (II b)

وبسبب وجود مجموعة فينوليك فإن نيترو فينول يكون ذواباً في الماء وميزته الحمضية تمكنه من الذوبان في محاليل مائية للأسس مع تشكل الأملاح المقابلة . إن محاليل الأملاح عادة ما تكون براقة ولامعة وذلك بسبب وجود الصيغة (II) الملونة . وترسب الحموض القوية نيترو فينول من محاليله كمنتجات عديمة اللون .

إن مقدرة نيترو فينول على الظهور في صيغة quinoid الملونة قد استخدمت وتم الاستفادة منها في قياس الحموضة حيث يستخدم بعضها كدلائل : مثل m وp نيترو فينول 2،4 –6،2 و5،2 ثاني نيترو الفينول ، نيترو هيدروكوينون ... إلخ .

ومن بين كل مركبات نيترو فينول ، يبدو حمض البكريك وكأنه الأكثر شهرة . فقد ذكر لأول مرة في الكتابات الكيمائية التي وجدت لعام 1742 والتي ذكرت فيها تجارب واختبارات Glauber فقد قام بالتأثير بحمض النيتريك على الصوف أو horn وعزل حمض البكريك على شكل ملح رصاصي أو ملح بوتاسيومي . وهناك دراسة مفصلة أكثر قدمها Woulfe في 1771 والذي قام بتحضير حمض النيتريك من النيلة الزرقاء بواسطة معالجتها بحمض النيتريك ، ووجد أن المادة الجديدة تمتلك ميزات صباغية (أصفر النيلة) بينما أثبت Haussmann في عام 1788 أنه يتصرف كحمض . ومؤخراً حصل العديد من العلماء على نفس المنتج بواسطة التأثير بحمض النيتريك على مواد عضوية مختلفة مثل الحرير الراتنجات الطبيعية ... إلخ . وقد كان كل من Welter ، Braconnot ، Chevreul هم أول من شرح وجهة النظر التي تقول أن حمض البكيك يحتوي على مكونات معينة من حمض البكريك وقد أكد هذا فيما بعد Dumas وMarchand ، حيث أعطى الأخير الصيغة $C_{12}H_6N_6O_{14}$ كصيغة عملية لحمض البكريك والتي تكون فعلياً ضعف الصيغة الصحيحة .

وقد لفت بعض العلماء النظر إلى مسألة الميزة الانفجارية لأملاح حمض البكريك ، ولكن Welter اقترح في عام 1830 إمكانية استخدام البكرات كمواد انفجارية . وفي ذلك الوقت تم الحصول على حمض البكريك لوحده بواسطة التأثير بحمض النيتريك على النيلة وقام Marchand بشرح الرأي الذي ثبت أنه صحيح والذي يقول أنه الأنيلين الذي تشكل كمادة وسيطية في عملية تفكك النيلة أو الحرير أو أي مادة عضوية أخرى ، والذي يعطي حمض بكريك تحت تأثير حمض النيتريك .

كما قام Laurent بتحديد تركيب وتوليفة حمض البكريك في عام 1841 . وقد حضره بواسطة مفاعلة الفينول بحمض النيتريك . كان كذلك قادراً على عزل ثاني نيترو الفينول المتشكل في مرحلة متوسطة من عملية النترجة . وهناك تطوير آخر قد طرأ على طريقة تحضير حمض البكريك من الفينول ، وهو أن سلفنته تتم قبل نيترته (Schmidt و Glutz) .

وفي الجزء الثاني من القرن التاسع عشر ، استعمل حمض البكريك بشكل واسع كصباغ سريع للحرير والصوف . والاقتراحات الأولى باستخدام حمض البكريك من أجل تصنيع المتفجرات تعود إلى الجزء الثاني المبكر من القرن التاسع عشر . هذا يشير إلى تطبيق واستخدام أملاح حمض البكريك لأنه في ذلك الوقت . كانت الميزات الانفجارية للبكرات قد أصبحت معروفة .

وهكذا اقترح Designolle أن بكرات البوتاسيوم وكذلك فعل Brugere حين اقترح أن بكرات الأمونيوم هي وقود دفعي ، بينما اقترح Abel في عام 1871 أن بكرات الأمونيوم هي مواد انفجارية عالية . وفي ذلك الوقت استعملت بكرات البوتاسيوم في بريطانيا العظمى والولايات المتحدة الأمريكية من أجل ملئ الطلقات .

ثم انتشرت وسادت وجهة النظر التي دعمها Abel والتي قال فيها : إن حمض البكريك نفسه لا يعتبر مادة انفجارية إلا أن أملاحه تعتبر كذلك . وفي

عام 1873 أثبت Sprengel أن حمض البكريك يمكن أن ينفجر بواسطة صاعق واقترح Turpin ضرورة تطبيق هذه الميزة لحمض البكريك والاستفادة منها من أجل ملئ الطلقات . وفي روسيا ، قام Panpushko في عام 1894 بتحضير حمض البكريك واستخدامه من أجل ملئ الطلقات . وبالتالي فقد قُبل حمض البكريك في كل أنحاء العالم كمادة انفجارية عالية قاعدية ومخصصة للأغراض العسكرية .

وبما أن حمض البكريك ينصهر في درجات الحرارة العالية ، تشحن الطلقات بصب الحمض فيها ممزوجاً مع مركبات نيترو متعددة ، مثل : ثاني نيترو فينول أحادي وثاني نيترو نفتالين ، TNT ، TNX .. إلخ . إلا انه ، بعد البرهنة على الميزات المفيدة لـTNT كمادة هامة من أجل ملئ الطلقات (في أوائل القرن العشرين) ، قلّت أهمية البكريك إلى حد ما . وقد استخدم بشكل واسع بسبب طريقة تحضيره البسيطة جداً . وبمرور الوقت ، وبينما تتطور طرق تصنيع TNT بشكل مستمر وتصبح المصادر الجديدة للتولوين متاحة مثل : التولوين الصناعي البترو كيماوي ، فقد تزايدت أهمية الأخير . وتؤدي الميزة الحمضية لحمض البكريك وتأثيره الأكال على المعادن إلى تشكل أملاح حاسة للارتطام والاحتكاك ، وهذا أدى إلى انخفاض في أهمية حمض البكريك ، وهناك اتجاه للتقليل من جهات التسليح .

وبسبب حساسيته العالية نسبياً للارتطام كان حمض البكريك لوحده غير ملائم من أجل ملئ بعض الذخائر الحربية مثل : ملئ الطلقات النفاذة .

ثانياً . مشتقات أحادي النيترو للفينول :

هناك ثلاثة صيغ مشابهة لأحادي نيترو الفينول وهي : أورثو (بدرجة انصهار 44 – 45ْم) وبدرجة غليان 214 – 216ْم . وميتا مع التفكك (بدرجة انصهار 96ْم) وبارا (بدرجة انصهار 114ْم) .

OH, NO_2 — OH, NO_2 — OH, NO_2

تتشكل النظائر O و P دوماً عندما تتم نترجة الفينول بحض النيتريك المخفف (مثل 30٪) وتزداد نسبة النظائر -O مع درجة حرارة النترجة . وقد تتم عملية فصل النظيرين بواسطة التقطير البخاري ويمرر $O-$ نيترو فينول الطيار ، بينما يبقى الأيسومر P في البقايا والمخلفات .

وبعيداً عن نيترو فينول ، قد تتشكل منتجات ثانوية ذات لون قاتم وأحياناً راتنجية ، وتتشكل $O-$ و P نيترو فينولات على مستوى صناعي من مشتقات كلورو نيترو البنزين المماثل . كذلك يحضر P نيترو فينول بواسطة nitrosation الفينول ويتبع بأكسدة لـ P – نيتروزو فينول بحمض النيتريك المخفف. يحضر النظير عادة بواسطة ديأزة m نيترو الأنيلين . ويتحد النظير m و p مع حمض الكبريت ليشكل مركبات جزيئية تنصهر في الدرجة 83°م و 90°م . بينما لا يعطي $O-$ نيترو فينول مثل هذا لمركب Kendall .

$$2\left[C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ NO_2 \end{matrix} \right] H_2SO_4$$

ثالثاً . مشتقات الفينول ثنائية النيترو للفينولات :

هناك ستة نظائر لثاني نيترو فينول وهي : α أو 2 ، 4 (بدرجة انصهار 113 – 114°م) , β أو 2 ، 6 (بدرجة انصهار 62 – 63°م) , Y أو 2 ، 5 (بدرجة انصهار 104 – 108°م) , δ أو 3 ، 4 (بدرجة انصهار 134°م) , ε أو 2 ، 3 (بدرجة انصهار 114°م) , و θ أو 3 ، 5 (بدرجة انصهار 122°م)

α β Y

δ ε θ

ومن بين هذه النظائر ، يستخدم النظير 2 ، 4 في تراكيب انفجارية أو كمادة بداية من أجل تحضير حمض البكريك بواسطة واحدة من الطرق التي سوف نذكرها لاحقاً .

والنظير 2 ، 6 عند النترجة يعطي حمض البكريك ولكنه لا يستخدم من أجل هذا الغرض على المستوى التجاري . وقد يستحصل على هذه النظائر بواسطة نترجة الفينول بحمض النيتريك . وكل النظائر الأخرى تحضر بواسطة طرق غير مباشرة .

وقد كان Laurent هو أول من حصل على ثاني نيترو فينول بواسطة نترجة الفينول . والدراسات التي تلت ذلك توضح أن ثاني نيترو فنيول الذي استحصله Laurent لم يكن مادة منفردة بل كان مزيجاً من النظائر 2 ، 4 و 2 ، 6 . وقد حصل Körner على 2 ، 4 ثاني نيترو الفينول النقي بواسطة نترجة P نيترو فينول وحضر Armstrong 2 ، 6 ثاني نيترو فينول مع بعض من النظير 2 ، 4 ، وابتدءاً من o نيترو فينول . حدد Clemn تركيب 2 ، 4 ثاني نيترو الفينول الذي برهن عليه فيما بعد Salkowski وأخيراً قام Hübner و W.Schneider

بتحديد الشروط التي يتم ضمنها تشكل كلا النظيرين لثاني نيترو الفينول كما أشارا إلى الاختلاف والتباين في بنيات كل منهما . وقد برهنا على أن P – نيترو فينول تتم نيترته إلى 2 ، 4 ثاني نيترو فينول وذلك عندما تستخدم 54٪ من حمض النيتريك . ويكون من الصعب نيترته o – نيترو فينول بشكل طفيف ويعطي مزيجاً من 2 ، 6 و 2 ، 4 ثاني نيترو فينول . قد يفصل النظيرين بواسطة التقطير البخاري ، وذلك لأن النظير 2 ، 4 هو الطيار أكثر من النظير 2 ، 6 . وبالتالي فإن المخلفات في المعوجة تصبح غنية بالنظير 2 ، 6 والذي يستحصل عليه أخيراً بصيغة نقية . هناك طريقة أخرى للفصل وتعتمد على الاستفادة من الاختلاف والتباين في ذوبانية أملاح الباريوم لكل من النظيرين ويكون ملح النظير 2 ، 4 ذواباً بسهولة في الماء ، بينما يذوب ملح النظير 2 ، 6 بصعوبة في الماء .

حسّن Reverdin و Delu Harpe طريقة تحضير ثاني نيترو الفينول من الفينول بواسطة سلفنة الفينول أولاً وبعد ذلك تسخين حمض فينول سلفونيك المستحصل عليه مع حمض النيتريك أو نترات الصوديوم . كما قام Clemn وبعد ذلك Körner بتحضير 2 ، 4 ثاني نيترو فينول بواسطة حلمهة 1 – كلورو –2، 4 ثاني نيترو البنزين مع البوتاس الكاوي . وفي الوقت الحالي تعتبر هذه الطريقة الرئيسية من أجل تحضير 2 ، 4 ثاني نيترو فينول .

وقد حصل Wolffenstein و Böhers على ثاني نيترو فينول بواسطة التأثير بأكاسيد النيتروجين (N_2O_4 ، N_2O_3) على البنزين بوجود الزئبق أو نترات الزئبق . قد تستعمل هذه الطريقة باستعمال حمض النيتريك مكان أكاسيد النيتروجين ، وذلم من أجل تحضير خلطات من ثاني نيترو فينول مع حمض البكريك . حصل Bantlin على صيغ γ ، δ ، ε لثاني نيترو فينول بواسطة نترجة m نيتروفينول . كذلك حدد بنيات كل منهم وقان بفصلها عن بعضها البعض مستفيداً من قابليات الذوبان المختلفة لأملاحهم من البارايوم . يذوب ملح

النظير δ بسهولة في الماء وهكذا فقد يفصل عن أملاح النظائر γ و ε . ويعالج المزيج المتبقي بالكحول الذي يكون فيه النظير γ أكثر ذوبانية وبسهولة . طور هولمان و Wilheimy طريقة أخرى لفصل النظائر وتعتمد على الاستخلاص المنتقى والمختار لخلطاتهم باستخدام الكحول والبنزين وأخيراً 25٪ من حمض الخل على التتابع .

آ . الخواص الفيزيائية :

يكون 2 ، 4 ثاني نيترو فينول (بوزن نوعي 1.683 في الدرجة 24°م) طياراً في درجات الحرارة التي تزيد عن 70°م ويمكن تقطيره بالبخار . إن 2 ، 6 ثاني نيترو الفينول يكون أكثر ذوبانية من النظير 2 ، 4 . وقد أعطى Desvergen البيانات التالية حول ذوبانية كلا النظيرين (الجدول 106 – 107)

يشكل 1 ، 2 ، 4 ثاني نيترو فينول مادة تصلبية عادية مع انثراسين ، فينانثرين (Kremann وأتباعه) .

TABLE 106

SOLUBILITY OF DINITROPHENOLS IN WATER (g/100 ml OF WATER)

Temperature °C	2,4-Dinitrophenol	2,6-Dinitrophenol
8	0.00014	—
15	—	0.0315
18	0.00507	—
50	—	0.5121
100	0.0476	1.220

TABLE 107

SOLUBILITIES OF DINITROPHENOLS IN ORGANIC SOLVENTS (g /100 ml OF SOLVENT)

Solvent	2,4-Dinitrophenol		2,6-Dinitrophenol
	15°C	50°C	14°C
Methyl alcohol	4.976	16.92	14.735
Ethyl alcohol	3.046	11.32	6.502
Alcohol absolute	3.767	13.29	5.492
Benzene	6.386	25.67	33.654
Toluene	6.363	19.98	28.297
Ether	3.065	7.19	8.761
Acetone	35.899	98.33	162.209
Ethyl acetate	15.548	39.49	68.805
Chloroform	5.393	19.83	31.845
Carbon tetrachloride	0.423	1.78	0.690

ب . الخواص الكيميائية :

نورد هنا بعض التفاعلات النوعية لـ2 ، 4 ثاني نيترو فينول . ومع البرومين يشكل 2 ، 4 ثاني نيترو 6 برومو فينول (بدرجة انصهار 119 °م) وفي التفاعل مع سيانيد البوتاسيوم في محلول مائي (في درجة 60 °م) ويعطي الأمونيا ويشكل ملح البوتاسيوم البلوري الأحمر لحمض meta purpuric والذي بنيته :

OH, NO_2, CN, NO_2

وعندما يسخن مع سلفيد الصوديوم يعطي صباغ أسود ، ومع PCl_2 يعطي 1 – كلورو – 2 ، 4 ثاني نيترو البنزين ومع حمض النيتريك المركز يتشكل حمض البكريك .

ويتحد مع النفتالين وأسينافاسين Acenaphthene ليشكل مركبات جزيئية بدرجة انصهار 91.7 °م و 86 °م وكلاهما يكونان بنسبة جزيئية تقدر بـ1:1 (Sapozhnikov ، Helwing ، Rduhowskii ، Kremann و Kremann وأتباعهم) .

وعلى المعادن يشكل 2 ، 4 ثاني نيترو فينول أملاحاً صفراء أو برتقالية اللون. وتكون غير ذوابة في البنزين والبعض منها (أملاح المعادن الثقيلة) يكون غير ذواب في الماء . وقد يحضر ثاني نيترو فينات بواسطة التأثير بمحاليل مائية لـ 2 ، 4 ثاني نيترو فينول كربونات المعدن المترسبة حديثاً . ويحتوي الملح الناتج على ماء التبلور . إن درجات حرارة إزالة الهدرجة ، والبدء بسلسلة التفاعلات وكذلك الحساسية للارتطام والاحتكاك لأملاح 2 ، 4 ثاني نيترو فينول قد تفحصها T.urbanske و Pieńczewki والنتائج التي يتم التوصل إليها مجدولة في الجدول 108 .

إن أملاح ثاني نيترو الفينول تكون غير حاسة نسبياً للارتطام للأملاح التي تم تفحصها وقد أُثبت أن ملح "Ni" هوَ الأكثر حساسية ، وقد يتم تفجيره بواسطة 2 كغ وزناً (0.70 كغ /سم^2 من أجل 10 ٪ من المتفجرات) ويكون ملح الرصاص أقل حساسية (1.76 كغ/سم^2 من اجل 10٪ من المتفجرات) .

ويجب الأخذ بعين الاعتبار ، أهمية ثاني نيترو فينات الباريوم وذلك لأن انفصال 2 ، 4 ثاني نيترو الفينول عن نظيره 2 ، 6 يعتمد على تشكل هذا الملح

TABLE 108

CHARACTERISTICS OF 2,4-DINITROPHENATES

Salt	Number of molecules of water of crystallization	Dehydration temperature °C	Initiation temperature °C	Inflammability from flame
NH_4	1	50*	—	
Na	1	180	380	readily inflammable
Mg	12, 9, 1	180	—	
K	1, ½	160	400	
Ca	—	180	—	
Mn	5	50* (monohydrate)	340	
Ni	8	100*	—	
Cu	—	—	340	
Zn	—	50*	355	
Sr	3	150	—	
Ba	6, 5, 4	160–180	—	
Hg	—	50	355	highly inflammable
Pb	6	15**	345	

* At 38 mm Hg.
** At 10 mm Hg.

وفي عام 1930 أعطى Desvergern القيم التالية من اجل ذوبانية ملح الباريوم في الماء والكحول .

في 100 مل من الماء وفي الدرجة 25°م 1.5 غ .

في 100 مل من الماء وفي الدرجة 75°م 7.2 غ .

في 100 مل من الكحول وفي الدرجة 22°م 0.3 غ .

في 100 من الكحول وفي الدرجة 78°م 3.5 غ .

ج . سمية ثنائي نيترو الفينول :

إن ثنائي نيترو الفينول مركبات سامة جداً . وبالنسبة لـMayer فإن 2 ، 4 ثنائي نيترو الفينول يكون ساماً ليس فقط عندما يهضم بل كذلك عندما تستنشق غباره أو يمتص عبر الجلد ، وهناك حالات مميتة معروفة والتي سببها استنشاق الغبار بتركيز 0.004 ملغ / لتر . وجرعة مقدرة بـ0.01 غ / كغ من وزن الجسم

تعتبر سامة . وعلماء آخرون قدروا أن 0.2 غ / كغ هي الجرعة المميتة مشيرين إلى أن أبخرة ثنائي نيترو الفينول في التركيز المماثل لقابلية التطاير في درجة حرارة الغرفة لا تكون سامة ، ويعزز ثنائي نيترو الفينول التفاعل الحيوي وقد استخدم كعامل في معالجة obesity . وقد يسبب التسمم المزمن بثنائي نيترو الفينول إلى تلف وضرر للكبد والكلية وبالنسبة لـLazarev فإن التسمم بثنائي نيترو الفينول يتميز بالأعراض التالية :

وهن عام ، نقص الشهية ، تدفق الدم إلى الرأس ، نبض سريع (100 – 130) ، ارتفاع في درجة الحرارة إلى 39 – 40ْم ، تنفس سريع ، وفي الحالات الشديدة يظهر تلون بلون أزرق في الغشاء المخاطي وتقلص عضلي. أما حالات الموت وكما أشارت الفحوص فإنه يحدث بسبب ذات الرئة التهاب السحايا الدماغية . وقد تظهر أعراض التسمم المزمن في حالات عديدة من خلال إعتام عدسة العين وأكزيما لدى الناس ذوي البشرة الحساسة . ويمكن ملاحظة وجود التهاب في الغدد اللمفاوية وضعف في الأظافر . وجد Martin أن ثنائي نيترو الفينول يخضع في الجسم لاختزال جزئي إما إلى 2 أمينو –4 نيترو فينول أو إلى 4 أمينو 2– نيترو فينول و 2 ، 4 ثنائي أمينو الفينول . ويطرح جزء من المركب غير متبدلاً في البول .

وخلال الحرب العالمية الأولى ، تم في فرنسا ، تصنيع نيترو الفينول بكميات كبيرة من أجل التراكيب الانفجارية وخلال ذلك تم تسجيل عدد من حالات التسمم بين العاملين بما في ذلك الحالات المميتة والتي كانت نادرة فمثلاً في غضون 3 أشهر حدثت 277 حالة مميتة في المصنع . وقد أظهرت التجارب والاختبارات أن معظم الحالات كانت بسبب ثنائي نيترو الفينول غير النقي . والسبب في هذا ليس واضحاً وذلك لأن الشوائب الموجودة عادة في المنتج أقل سمية من 2 ، 4 ثنائي نيترو الفينول نفسه . من هذا المنطلق يجب حماية العمال في مصنع ثنائي نيترو الفينول بالطريقة العادية (أي استخدام القفازات ، الكمامات ، تغيير الملابس ،

الحمام ... إلخ) . كذلك يجب توخي الحذر عند اختيار العاملين الذين سوف يتعاملان مع ثنائي نيترو الفينول لأنه قد تبين أن هناك العديد من الناس الذين يظهرون مقاومة لسميته . ويعتمد الاختيار على البقاء تحت الملاحظة الطبية لمدة 15 يوم لكل عامل جديد في مصنع ثنائي نيترو الفينول ، وخاصة من خلال تحليل البول يومياً . إن اختبار للتأكد من وجود أمينو نيترو فينول أمر هام جداً وعادة يستخدم تفاعل Dcrrien لهذا الغرض . وبالنسبة لـLazarev فإن التفاعل يتألف من تحميض البول بـ 10 ٪ من حمض الكبريت وديأزة بنتريت الصوديوم وتتبع بهز المحلول المحضر بمحلول نشادري من β النفتول . وإن ظهر لون أحمر فإنه يشير إلى وجود 2 أمينو – 2 نيترو فينول في البول ، بينما يشير الظل البنفسجي إلى وجود 2 أمينو 4 – نيترو فينول .

وإذا كان تفاعل Derrien إيجابياً ، فإن العامل يجب أن يفحص يومياً . وإن بقي التفاعل إيجابياً بعد مرور 5 – 6 أيام ، فإن العامل يمنع عن التعامل مع ثنائي نيترو الفينول . وإن كان التفاعل سلبياً لمدة 15 يوم أو أنه كان سلبياً في نهاية هذه الفترة ، فيمكن للعامل عندئذٍ الاستمرار بعمله . وهذه الفحوص الطبية يجب أن تكرر من حين لآخر .

وفي الاتحاد السوفيتي ، تم تحديد مبادئ علم الصحة الصناعي في معامل ثنائي نيترو فينول من قبل منظمةNKT رقم 211 ، المؤرخ بتاريخ 16 حزيران 1930 وكذلك من قبل منظمة الصحة الروسية ، التعليمات رقم 443 بتاريخ 17 حزيران 1949 .

د . أسس ومبادئ تحضير نيترو فينول :

هناك طرق متعددة من اجل تحضير نيترو فينول :

(1) نترجة الفينولات .

(2) حلمهة مشتقات كلورو نيترو للمركبات العطرية .

(3) أكسدة نيتروزو فينول .

(4) نترجة البنزين أو مركبات هيدروكربونية عطرية أخرى بحمض النيتريك بوجود أملاح الزئبق (حسب طريقة wolffenstein) .

وعلى المستوى الصناعي تطبق الطرق (1) و (3) ويعتمد الاختيار على المنتج المطلوب تحضيره . وعلى الاعتبارات الاقتصادية ... إلخ .

نترجة الفينول :

تتم العملية على مرحلتين . الأولى هي سلفنة الفينول وتتبع بالتأثير بحمض النيتريك على محلول من حمض فينول سلفونيك في حمض الكبريت . وفي العملية الأخيرةى تستبدل مجموعات سلفو بمجموعات نيترو وهذا الإجراء المباشر يجب الأخذ به لأن التأثير المباشر لحمض النيتريك على الفينول يعطي منتجات ثانوية غير مرغوب بها وأحياناً ملونة بلون براق ولامع والتي تلوث المنتج الرئيسي .

إن تفاعل استبدال مجموعات سلفو بمجموعات نيترو يجب أن يكون كاملاً وبشكل مطلق . وإن لم يكن كذلك ، فإن حموض نيترو فينول سلفونيك والتي تكون ذوابة في الماء بسبب وجود واحد أو أكثر من (مجموعات سلفو ، سوف تبقى في الحمض المنهك في المواد المغسولة الناتجة عن تنقيةفينول إن التأثير المباشر لحمض النيتريك على الفينول كان موضوع الدراسات والفحوص التي أجراها عدد من العلماء وهكذا فقد نجح Wesselsky في عزل مادة بلون قاتم وذلك بمعالجة resorcinol في محلول إيثر مع حمض النيتريك المدخن . وقد افترض Brunner و Kráner إمكانية تشكل المنتجات التالية ذات الحلقة phenoxazing : وهي : resazurin (I) و resorufin (II) مع مشتقات النيترو ريسوسينول :

(1)

إن تفاعل حمض النيتريك مع الفينولات (بما في ذلك resorcinol) قد فحصه K.H. Meyer و Elbera . فقد عزل المنتج البني – المائل للأحمر الذي حددوا له بنية أوكسيد –N إيند فينول (III) ويمكن أن يتشكل المركب مباشرة من الفينول وحمض النيتريك وذلك حسب المنهج التالي :

(2)

يمكن شرح التشكل المباشر لحمض ستيفنك Styphnic من Resorcinol وحمض النيتريك بواسطة سلسلة التفاعلات التالية .

وفي وقت مبكر شرح Awers الرأي الذي يقول أن الفينولات عندما تتفاعل مع حمض النيتريك فإنه يمكن لها أن تعطي quinols ملونة بلون غامق مثل :

(3)

حلمهة مركبات كلورونيترو :

إن ذرة الكلورين في كلورو البنزين وفي نظائره تصبح قابلة للتفاعل بعد أن تقدم مجموعة واحدة أو اكثر من مجموعات النيترو إلى الحلقة . ويستخدم هذا بشكل واسع في تحضير نيترو فينولات وإيثراتها . إن تحضير ثنائي نيترو فينول ، وثنائي نيترو أنيسول ، وثنائي نيترو فينتول ينفع في أن يكون مثالاً تقليدياً . (انظر الفصل XVI) .

أكسدة نيتروزو فينول :

تستخدم هذه الطريقة عندما تُقدم مجموعات نيترو قليلة إلى الحلقة أقل من تلك المستحصل عليها بواسطة طريقة النترجة . تطبق كذلك عندما يحضّر المنتج النقي ، الخالي من النظائر مثل : *P* نيترو فينول من الفينول . كما أن النترجة المباشرة للفينول تعطي مزيجاً من النظائر *p* و *o* . ويتشكل ثنائي نيترو فينول بسهولة كمنتج ثانوي . وبشكل مماثل يمكن الحصول على ثنائي نيتروريسوسينول بواسطة أكسدة di nitro soresorinol .

هـ . تصنيع ثنائي نيترو فينول بواسطة النترجة المباشرة :

طريقة : Reverdin and dela Harpe's method :

تتألف هذه الطريقة من سلفنة الفينول إلى حمض فينول سلفونيك والذي عند التسخين مع حمض النيتريك يتحول إلى ثنائي نيترو فينول . بالإضافة إلى أن بعضاً من حمض 6.2 ثنائي نيترو فينول سلفونيك قد يتشكل . وبينما يبقى الأخير في المحلول يكون المردود من ثنائي نيترو الفينول أدنى من المردود المحسوب . وبالنسبة لـ Mrqueyrol و Lorriettc ، فإن التفاعل يستمر حسب التالي :

OH
H_2SO_4
OH
HNO_3
OH
NO_2
HNO_3

(4)

يضاف 100 جزء من الفينول إلى 400 جزء من حمض الكبريت (بوزن نوعي 1.84) ويسخن إلى الدرجة 110 ْم ، ثم يسخن الكل لمدة 3 ساعات حتى تصل درجة الحرارة إلى الدرجة 130 – 140 ْم .

بعد ذلك يبرد المحلول إلى حد درجة حرارة الغرفة وتضاف 1375 جزء من حمض النيتريك (بوزن نوعي 1.20) بشكل تدريجي ويحتفظ بدرجة الحرارة عند 45 – 50 ْم . يترك بعدها المزيج في درجة حرارة الغرفة بمدة 24 ساعة ويسخن تدريجياً إلى حوالي الدرجة 90 ْم . ويعد التبريد ، يرشح 2،4 ثنائي نيترو فينول ، ويتبقى ثنائي نيترو فينول سلفونيك وحمض البكريك في ناتج الترشيح .

طريقة Seyewetz :

هناك تعديلات لهذه الطريقة ، أحدهما يُطبق في مصنع St.Fons في فرنسا بين عامي 1915 – 1918 . ويستخدم نترات الصوديوم من أجل نترجة الفينول وتستفيد الطريقة الأخرى من حمض النيتريك المخفف . تتم عملية النترجة بنترات الصوديوم حسب ما يلي : حيث تضاف إلى وعاء من الخزف الجمري كميات من نترات الصوديوم (195 كغ) ، ماء (300 كغ) وحمض الكبريت بوزن نوعي 1.84 (240 كغ) بشكل متتالي ومتعاقب ويحدث الارتفاع في درجة الحرارة بواسطة مزج حمض الكبريت مع الماء ، وهذا يؤدي إلى تفكك كامل لنترات الصوديوم . بعد ذلك تقدم المواد المتفاعل وتصل درجة حرارة المحلول إلى 53 ْم ودرجة الحرارة هذه

لازمة من اجل البدء بتفاعل النترجة . وإن كانت درجة الحرارة منخفضة ، فيجب رفعها إلى 53ْم بواسطة تقديم البخار المحي . يصب محلول بوزن 25 كغ من الفينول في 40 كغ من الماء المسخن إلى 26ْم وهذا يستغرق 4 دقائق . وخلال هذه الفترة يجب ألا يسمح لدرجة الحرارة أن تتجاوز 80ْم . وإن تجاوزت ، يجب إضافة بعض الماء البارد . وفي الدقائق 15 – 20 الأولى يستمر التفاعل بشكل عنيف . ويترافق بانبعاث كميات كبيرة من اكاسيد النيتروجين .

بعد مرور 60 – 75 دقيقة ، عندما تصل عملية التفاعل إلى النهاية ، تجب إضافة الماء لخفض درجة الحرارة إلى 70ْم ولاختزال القابلية الذوبانية لثنائي نيترو فينول في الحمض المنهك .

يرتفع ثنائي نيترو فينول إلى السطح السائل وقد يقشط بواسطة غربال ألمنيوم صغير . بعد ذلك يغسل في أحواض خشبية ويفصل على مرشح خوائي . ومن 100 كغ من الفينول يستحصل على 140 كغ من المنتج الأحمر الغامق وبمردود 76٪ من المردود النظري . ينصهر المنتج الخام في الدرجة 102 – 103ْم .

هنا تعديل آخر لطريقة Seyewetz والمطبقة في St.fons في 1915 – 1918 وتعتمد على استخدام حمض النيتريك المخفف من اجل النترجة وتتم العملية حسب التالي :

يشحن وعاء مكون من آجر مقاوم للحمض (بسعة 2 $م^3$) بـ 1500 كغ من 26٪ من حمض النيتريك (6 مولات) ويسخن إلى الدرجة 20 – 30ْم . يسخن مستحلب بوزن 100 كغ من الفينول و 50 كغ من الماء إلى الدرجة 555 – 60ْم وبعد ذلك يقدم إلى الحمض وهذا يستغرق حوالي 8 – 10 دقيقة . وبينما يتم ذلك ، وخلال العملية التالية ، تحرك محتويات جهاز النترجة بواسطة الهواء المضغوط الذي يدخل عبر 4 أنابيب . وخلال مزج المواد المتفاعلة ترتفع درجة الحرارة إلى 60ْم وبعد مرور 15 دقيقة من بداية التفاعل يرتفع إلى 80ْم وكيلا ترتفع أكثر من ذلك ، يجب إضافة الماء البارد ويتوقف التيار من الهواء

المضغوط حتى تهبط درجة الحرارة ثانئية إلى 80 ْم . وعندما تتوقف عن الارتفاع إلى عندما تكتمل عملية النترجة وهذا يستغرق حوالي 45 دقيقة ، فإن الهواء ينفخ عبر مزيج التفاعل حتى تهبط درجة الحرارة إلى 40 ْم . ويستغرق هذا حوالي 12 ساعة . ومركب ثنائي نيترو الفينول المتشكل إما أن يقشط عن سطح المزيج بواسطة غربال أو أن يرشح على مرشح خوائي .

تعطي 100 كغ من الفينول كمية 155 كغ من ثنائي نيترو فينول الملون بلون برتقالي مائل للأصفر والذي يساوي 80٪ من المردود النظري . تتراوح درجة انصهار المنتج ما بين 101.5 و 105 ْم . تتم النترجة بهذه الطريقة في اجهزة نترجة ذات قدرات أصغر ومخصصة لدفعات مكونة من 18 كغ من الفينول و 1555 كغ من 26٪ من حمض النيتريك . وهنا يسمح لدرجة الحرارة أن ترتفع إلى 90 – 92 ْم ويبلغ المردود ونقاوة المنتج المستحصل عليها كما ورد في العملية المذكورة أعلاه يحتوي الحمض المهدور الناتج عن ثنائي نيترو فينول :

HMO_3	٪ 12 – 11
HNO_2	٪ 0.03 – 0.2
حمض أوكساليك	٪ 1.5
ثنائي نيترو فينول	٪ 0.5 – 0.4

وهو يستخدم كرذاذ من اجل استرداد أكاسيد النيتروجين المنبعثة خلال نترجة الفينول إلى ثنائي نيترو فينول . وكنتيجة لهذه العملية ، يرتفع محتوى HNO_3 في الحمض إلى 19 – 20 ٪ .

يمزج جزء من هذا الحمض مع حمض النيتريك المركز (بوزن نوعي 1.40 – 1,50) من اجل الحصول على 26٪ من الحمض والتي تستخدم من أجل النترجة ثنائية . تنقل البقية إلى وحدة التقطير من أجل التكثيف .

تنقية ثنائي نيترو الفينول :

إن المنتج المحضر بواسطة الطرق المذكورة أعلاه يحتوي عادة على :

2 ، 4 ثنائي نيترو فينول	88 – 89 ٪
2 ، 6 ثنائي نيترو فينول	3 – 4 ٪
P – نيترو فينول	∴ – 4 ٪
حمض البكريك	3 – 5 ٪

بما أن الشوائب السائلة قد تعطي مادة مفرزة في التراكيب الانفجارية ، يمكن تجنب ذلك بتنقية المنتج الخام . ومن أجل الغسل الأولي ، قد يستخدم محلول مخفف (2٪) من كربونات الصوديوم ويتفاعل حمض البكريك مع الكربونات الذي يتغلغل فيما بعد في المحلول كبكرات صوديوم . وبدلاً من أن يستخدم حليب كربونات الصوديوم للجير أو الكالسيوم فإن يستخدم كربونات الهيدروجين . ويصف Desvergen عملية التنقية المستخدمة في العديد من المعامل كالتالي :

يشحن وعاء (حوض) ذو قعر مضعف خشبي بسعة 650 لتر بـ 350 كغ من ثنائي نيترو فينول والذي يحرك بـ 200 لتر من 3 ٪ من محلول كربونات هيدروجين الكالسيوم في درجة حرارة تبلغ 70ْم يسمح لمحتويات الحوض أن تبقى في حالة راحة لمدة ساعة واحدة ، ثم يصفق وتكرر العملية بمحلول طازج من كربونات هيدروجين الكالسيوم . ثم يغسل الكالسيوم . ثم يغسل المنتج المنقى بالماء البارد . ودرجة الانصهار المستحصل عليها لثنائي نيترو فينول تبلغ حوالي 105.5ْم . وقد يحضر منتج ذو نقاوة عالية بواسطة الغسل بحمض الكبريت . يتم تحريك ورج 100 جزء من ثنائي نيترو فينول و 120 جزء من حمض الكبريت (بوزن نوعي 1.84) لمدة 12 ساعة في درجة حرارة الغرفة . ثم يرشح حمض الكبريت ويغسل ثنائي نيترو فينول بكمية صغيرة من حمض الكبريت الحديث وأخيراً مرات عديدة بالماء . وبهذه الطريقة يمكن رفع درجة انصهار المنتج إلى الدرجة 108.5ْم .

إن المركبات المذابة في كل من محلول كربونات الهيدروجين الكالسيوم المنهك وفي حمض الكبريت ، مثل أحادي نيترو فينول ، ثنائي نيترو فينول وحمض

البكريك يمكن استردادها بواسطة الترسب ، ومن محلول كربونات هيدروجين الكالسيوم بواسطة التحميض ومن محلول الكبريت بواسطة التخفيف بالماء والمنتجات المستحصل عليها بهذه الطريقة قد تمزج مع ثنائي نيترو الفينول من أجل تحضير حمض البكريك .

و . تصنيع ثنائي نيترو فينول بواسطة حلمهة كلورو ثنائي نيترو البنزين :

في التطبيقات الصناعية ، تكون حلمهة كلورو ثنائي نيترو البنزين العملية الرئيسية من أجل إنتاج ثنائي نيترو فينول . ويستمر التفاعل كالتالي :

$$C_6H_3Cl(NO_2)_2 + NaOH \longrightarrow C_6H_3(ONa)(NO_2)_2 + NaCl + H_2O \qquad (5)$$

ومن ثنائي نيتروفينات الناتج ، يستحصل على ثنائي نيترو فينول بواسطة التحميض .

الطريقة الروسية :

تم استخدام الطريقة التالية في روسيا (ما بين عامي 1915 – 1916) وفيما بعد طبقت في الاتحاد السوفيتي . تتم العملية (عملية الحلمهة) في مفاعل من الحديد المطاوع بسعة 4 م^3 ويكون مزوداً بغلاف تبريد ، ووشيعة تسخين ومحراك . يشحن المفاعل بالماء المسخن إلى الدرجة 70°م وبعد ذلك تدخل كمية 42 ٪ من محلول NaOH من صهريج القياس من اجل الحصول على 2130 لتر من 7 ٪ من محلول NaOH لـ 5 ٪ زيادة من الكمية المحسوبة ثم تضاف كمية 360 من كلورو نيترو البنزين في درجة الحرارة 70 – 75°م لفترة لا تتجاوز 10 دقائق . ثم ترفع درجة الحرارة إلى 100°م . وعندما تهدأ المرحلة الشديدة من التفاعل ، فإن المزيج يسخن إلى الدرجة 100 – 110°م لمدة ساعة واحدة .

وباتجاه نهاية هذا التفاعل ، يجب أخذ العينة وتخفيفها بالماء من أجل معرفة ما إذا كانت الحلمهة كاملة أم لا . والمنتج بشكل كامل سوف يذهب إلى المحلول . وإلا فإن كلورو ثنائي نيترو البنزين سوف يتجمع كزيت وبالنسبة Lebedr فإن عملية الحلمهة تتطلب 2 ساعة و 10 دقائق ، بما في ذلك المنهج التالي للعملية :

الشحن بالماء	15 دقيقة
الشحن بمحلول هيدروكسيد الصوديوم	10 دقيقة .
تحليل المحلول	10 دقيقة .
تقدم كلورو ثنائي نيترو البنزين	10 دقيقة .
التسخين في الدرجة 100 – 110 ْم	60 دقيقة .
التحليل	10 دقيقة .
ضخ محتويات المفاعل خارجاً	15 دقيقة .
نفخ الأنابيب	10 دقيقة .
المجموع	**2 ساعة و 20 دقيقة**

بعد ذلك يجفف المنتج كي يختزل محتوى الرطوبة إلى 1 – 2 ٪ .

ومن 100 كغ من كلورو ثنائي نيترو البنزين ، يستحصل على 82 كغ من ثنائي نيترو فينول ويبلغ المردود 91 ٪ من المردود النظري .

الطريقة الألمانية :

تتألف عملية الحلمهة الألمانية (المطبقة في Griesheim) من العمليات التالية :

يشحن المفاعل بـ 1300 كغ من كلورو ثنائي نيترو البنزين و 7500 لتر من الماء (بدرجة حرارة 90 ْم) ويقدم إلى المزيج كمية 1500 كغ من 35 ٪ من محلول NaOH مع التحريك لمدة تفوق 4 ساعات ويحتفظ بدرجة الحرارة ضمن

95 – 100ْم . إن كان اختبار عملية الحلمهة الكاملة مقنعاً ومرضياً ، فإن المحلول يقدم مع التحريك على حوالي 780 لتر من حمض هيدروكلوريك 30 ٪ . يبرد المحلول بعدئذٍ إلى الدرجة 30ْم ويرشح ثنائي نيترو الفينول المرشح على مرشح خوائي ، ويغسل بالماء البارد ويجفف وبعد ذلك يطحن . يحضر ثنائي نيترو فينول الجاف بواسطة حلمهة كلورو ثنائي نيترو البنزين وعادة ينصهر في الدرجة 110 – 111ْم . وشوائبه تأتي من كلورو ثنائي نيترو البنزين m – ثنائي نيترو البنزين . إن ثنائي نيترو فينول الناتج عن كلورو ثنائي نيترو البنزين والواجب استخدامه من أجل تحضير حمض البكريك يجب أن تتوافر فيه هذه المواصفات التالية :

نقطة الانصهار ليس أقل من 109ْم .

المادة غير العضوية حد أعظمي 0.2 ٪ .

محتوى الحديد في الرماد كمية ضئيلة .

محتوى الرصاص في الرماد كمية ضئيلة ,

محتوى الرصاص في الرماد لا يوجد .

ثنائي نيترو فينات وبكرات لا يوجد .

محتوى الحمض (المحسوب على أساس H_2SO_4) ليس أكثر من 0.1 ٪ .

كلوريدات المعدن ليس أكثر من 0.5 ٪ .

كلورو ثنائي نيترو البنزين ليس اكثر من 0.5 ٪ .

ثنائي نيترو فينول ليس أقل من 96 ٪ .

رابعاً . حمض البكريك :

OH, O_2N, NO_2, NO_2

إن حمض البكريك هو أكثر مشتقات ثلاثي النيترو للفينو أهمية . والمنتج التجاري المعد من أجل أغراض عسكرية هو 2 ، 4 ، 6 نيترو فينول ذو النقاوة العالية.

وكمادة انفجارية فإنه معروف تحت أسماء متعددة : Ekrasit (استراليا) Mélinite (فرنسا) . Garantfülung (1888 واختصاراً لها : Grf 88 من أجل الطلقات (ألمانيا) Pertite (إيطاليا) و Shimoza (اليابان) tnf (بولاندا) Picrinit (اسبانيا) Lyddit (بريطانيا العظمى Melinit (الاتحاد السوفياتي) .

آ . الخواص الفيزيائية :

يتميز حمض البكريك على شكل إبر عديمة اللون أو مائلة للون الأصفر أو شرائح رقيقة من نظام orthorhombic-bipyramidal (التبلور المعيني المستقيم) . وتبلغ درجة انصهار حمض البكريك 122.5 ْم ونقطة الضبط تبلغ 121.3 ْم (kast) وعندما يسخن إلى درة حرارة أعلى من درجة حرارة الانصهار فإنه يبدأ بالتسامي . والمواصفات النوعية لحمض البكريك التجاري تختلف من بلد لآخر إلى أن درجة ونقطة الضبط يجب ألا تكون دون 120 ْم .

قابلية الذوبان : أعطى Dolinski الأرقام التالية عن قابلية ذوبان حمض البكريك في الماء وعند درجات حرارة مختلفة الجدول (109) .

إن قابلية ذوبان حمض البكريك في حمض الكبريت تختلف باختلاف تركيز الأخير . وتكون عالية من أجل الحمض المركز ومنخفضة في 18 – 20 ٪ من الحمض . ويمكن معرفة ذلك من الجدول 110 .

في الجدول 111 هناك بيانات عن ذوبانية حمض البكريك في حمض النيتريك المخفف في الدرجة 25 ْم , وفي المذيبات العضوية يذوب حمض البكريك بسهولة أكر مما هو عليه في الماء ويظهر في الجدول 112

TABLE 109

SOLUBILITY OF PICRIC ACID IN WATER

Temperature °C	Content of picric acid, g	
	in 100 g of the solution	in 100 g of the solvent
0	0.67	0.68
10	0.80	0.81
20	1.10	1.11
30	1.38	1.40
40	1.75	1.78
50	2.15	2.19
60	2.77	2.81
70	3.35	3.47
80	4.22	4.41
90	5.44	5.72
100	6.75	7.24

TABLE 110

SOLUBILITY OF PICRIC ACID IN H_2SO_4

H_2SO_4 concentration %	Picric acid content in 100 g of the solution		
	18°C	50°C	80°C
0	1.184	2.399	4.541
2.3	0.230	0.692	1.940
4.7	0.142	0.368	1.251
10.0	0.091	0.265	0.727
18.0	0.079	0.214	0.561
25.5	0.092	0.230	0.587
50.5	0.429	0.645	1.104
69.7	0.928	1.424	2.203
87.9	2.461	5.826	7.610
97.4	7.531	12.785	24.020
100.0	10.180	16.230	25.860

TABLE 111

SOLUBILITY OF PICRIC ACID IN NITRIC ACID (DRUCKER [42])

HNO_3 concentration mole/l.	Picric acid concentration mole/l.
0.00000	0.05327
0.00635	0.05095
0.02564	0.04281
0.05166	0.03493
0.0872	0.02604

TABLE 112

SOLUBILITY OF PICRIC ACID IN ORGANIC SOLVENTS

Solvent	Temperature °C	Amount of the solvent	Amount of picric acid
Ethyl alcohol	25	100 parts	7.452 parts
Ethyl ether	13	100 ,,	1.08 ,,
Ethyl ether (water saturated)	13	100 ,,	4.00 ,,
Benzene	6	100 ,,	3.50 ,,
Benzene	15	100 ,,	5.9 ,,
Toluene	20	100 ml solution	12.0 g
Amyl alcohol	20	100 ,, ,,	1.755 g

إن ذوبانية حمض البكريك في المحاليل المائية لميثيل ، إيثيل – إيزوبروبيل وكحولات n بروبيل بالإضافة إلى الأسيتون قد تم تحديدها في الجدول 113 (Duff و Bills) .

TABLE 113

SOLUBILITY OF PICRIC ACID IN AQUEOUS SOLUTIONS OF ORGANIC SOLVENTS

Percentage of the organic component of the solution	Grammes of picric acid per 100 g of the solvent at 25°C		
	Methyl alcohol	Ethyl alcohol	Acetone
0	1.3	1.3	1.3
30	2.4	3.1	9.5
60	7.1	10.5	46.7
80	—	13.8	87.8
81	—	13.8	—
85	—	13.2	—
90	16.0	12.3	—
100	21.1	8.0	43

في الجدول 114 يظهر معامل التوزيع لحمض البكريك بين الحالتين السائلتين وهو مجدول على أساس ماء – تولوين وماء – إيثر (sisley) .

TABLE 114

PARTITION COEFFICIENTS OF PICRIC ACID BETWEEN TWO LIQUID PHASES

Concentration of picric acid g/l. of the solution	Solution volumes water–toluene	Grammes of picric acid in 100 ml of the solution		Partition coefficient
		water	toluene	
10 g	100 : 100	0.275	0.725	1 : 2.63
3		0.125	0.175	1 : 1.24
1		0.062	0.038	1 : 0.63
0.1		0.010	—	—
—	water–ether	water	ether	—
10 g	106 : 96	0.374	0.670	1 : 1.79
1		0.085	0.011	1 : 0.129
0.1		0.0105	0.00011	1 : 0.010
0.01		0.000952	—	—

حصـل Sisley علـى قـيم مشـابهة لكحـول الأميـل والمـاء . وقـد درس Mindowiez معامل التوزيع (k) لحمض البكريك بين الماء والمذيبات العضوية المختلفة . والجدول 115 يلخص نتائجه التي توصل إليها وقد شرحت حسب معادلة Nerst و Shilov :

$$K = \frac{C_1^n}{C_2}$$

حيث n هي الأس (القوة الجبرية) على درجة الحرارة C_1 و C_2 هي التركيز

TABLE 115

Temperature °C	Benzene–water $n = 1.727$ $k \times 10^2$	Temperature °C	Toluene–water $n = 1.667$ $k \times 10^2$	Chlorobenzene–water $n = 1.674$ $k \times 10^2$
10	1.563	20	1.875	2.421
30	1.892	40	2.323	2.965
50	2.275	60	2.884	3.548
70	2.673	80	3.532	4.416

وكما هو واضح من البيانات أعلاه ، يمكن استخلاص حمض البكريك من المحاليل المركزة بواسطة مذيب عضوي ، بينما في حالة المحاليل المخففة يبقى في حالة سائلة .

الاسترطابية Hygrocopicity :

إن حمض البكريك مسترطب بشكل ضئيل وقد وجد Marsh أن حمض البكريك في تماس مع الهواء المشبع بالماء في الدرجة 32°م لمدة 48 ساعة فإنه يمتص 0.37 من الماء . وإذا حوى حمض البكريك 0.05 ٪ من SO_3 كسلفيت أو حمض كبريت فإنه يمتص 1.9 ٪ من الماء ضمن نفس الشروط والظروف بينما عند نسبة 0.16 من SO_3 ، فإنه تؤخذ نسبة 5 Ca ٪ من الماء .

الكثافة :

إن الوزن النوعي لحمض البكريك هو 1.813 ، والوزن النوعي للمنتج المصهور هو 1.589 في الدرجة 124°م و 1.013 في الدرجة 170°م ، أما الوزن الظاهري للمادة البلورية فهو 0.9 – 0.1 . وكثافة حمض البكريك المضغوط عند 4000 كغ/سم^2 هي 1.63غ/سم^2 وعند 4500 كغ / سم^2 هي 1.74غ/سم^2 . وعملياً "وبسبب المخاطر" فإن الضغوط الأعلى من 2000 كغ/سم^2 نادراً ما تطبق . يتطلب حمض البكريك المصهور ، عندما يبرد يبطئ إلى مادة ذات كثافة 1.66 غ/سم^2 . وعند التبريد السريع ، قد تُكتسب الكثافة 1.70غ / سم^3 .

ب . خواصه الثرمو كيميائية :

إن الحرارة النوعية لحمض البكريك وذلك كما قاسها C.A.Taylor وRinkeuback هي :

درجة الحرارة 2°م	الحرارة النوعية كالوري / غ
.:	0.234
20	0.250
40	0.266
60	0.282
80	0.300
100	0.318
120	0.337

إن درجة تصلب حمض البكريك 4.30 كالوري/مول بالنسبة لـGarner وabernethy وأشار Rinkenbach بأنها 4.66 كالوري/مول .

حرارة الاحتراق وحرارة تشكل حمض البكريك ومركبات نيترو فينولات أخرى:

إن احتراق حمض البكريك عند حجم ثابت من أجل حمض النيتريك المشكل تبلغ 921.2 كالوري / مول حرارة التشكل هي 63.3 كالوري / مول أو 276.4 كالوري / مول لـ Garrer و Abrenthy . وبالنسبة للعلماء الآخرين فإن حرارة تشكل حمض البكريك تتراوح من 46.8 – 50.9 كالوري / مول . وقد أعطى Garner و Abrenthy القيم التالية من أجل حرارة تشكل مركبات نيترو فينول أخرى :

O – نيترو فينول + 63.4 كالوري / مول .

P – نيترو فينول + 66,3 كالوري / مول .

2،4 ثنائي نيترو فينول +69.9 كالوري / مول .

حرارة النيترة :

إن حرارة تحويل الفينول إلى حمض البكريك قد حسبت بالاعتماد على البيانات المذكورة أعلاه .

فينول – *O* و *P* نيترو فينول + 35.0 كالوري / مول .

O و *P* نيترو فينول – 2،4 ثنائي نيترو فينول + 24.5 كالوري / مول .

2،4 ثنائي نيترو فينول – حمض البكريك + 12.9 كالوري / مول .

+ 72.4 كالوري / مول

أما عن حرارة الانفجار فانظر ما ورد أدناه تحت خواصه الانفجارية .

ج . خواصه الكيميائية :

إن الميزة الهامة بحمض البكريك هي خاصيته الحمضية . ويشكل بسهولة بكرات (التي ستدرس في فصل خاص لاحقاً) , والأستيرات وهي عبارة عن إيثرات مثل : ثلاثي نيترو الأنيسول ، ثلاثي نيترو فينتول . ومثل باقي مركبات

بولي نيترو العطرية ، فإن حمض البكريك يشكل وبسهولة منتجات إضافة مه هيدرو كربونات العطرية . وهذا السلوك يظهر بشكل خاص مع حمض البكريك كما أن مركبات الإضافة مع الفينولات ، الكيتونات العطرية الحموض وحتى مع مركبات النيترو تكون معروفة . ونورد هنا بعضاً من مركبات الإضافة المشكلة بواسطة حمض البكريك متخذاً مع مواد أخرى بنسبة جزيئية تبلغ 1:1 .

Second component	Melting points, °C
Anthracene	*ca.* 141 (non uniform melting)
Benzene	84
Fluorene	84
Naphthalene	150
Phenol	85
Resorcinol	100
Pyrocatechol	124
Guaiacol	88.6
o-Cresol	89.8
p-Cresol	*ca.* 65.6 (non uniform melting)
Thymol	96.8
β-Naphthol	145.8
Triphenylcarbinol	138.5
Acetophenone	*ca.* 50 (non uniform melting)
Benzophenone	27 (readily dissociates)
Cinnamic acid	106.5

ومع *m* cresol يشكل حمض البكريك مركباً (بدرجة انصهار 61.6°م) وحاوي على مكونين في المول بنسب 2:1 . ومع ألداهيد الساليسيلك ، يشكل مركبين مصهورين غر متناسقين بنسبة 1:1 (بدرجة انصهار 55°م) وبنسبة 2:1 (بدرجة انصهار 35°م) ومع ألداهيد *m* هيدروكسي بنزويك ، يشكل حمض البكريك سلسلة من المركبات الحاوية على المكونات بنسب تبدأ من 1:1 إلى 5:1 وتنفصل في الدرجة 90°م عند الانصهار .

وقد كان Jefremove قادراً على تحديد المركبات التالية بنسبة جزيئية 1:1 وذلك بواسطة التحليل الحراري :

Constituents		M. p., °C
Picric acid with	α-benzylnaphthalene	97.0
	α-chloronaphthalene	125.7
	α-bromonaphthalene	35.0
	α-nitronaphthalene	about 55 (non uniform melting)
	β-chloronaphthalene	81.5
	acenaphthene	160.8
	phenanthrene	132.8
	retene	120.9

ومـع الامينـات يعطـي حمـض البكريـك بكـرات . ويكـون الـبعض منهـا مثـل الكوينون أو بكرات الكوينولين صعب الإذابة في الماء وقد يستفاد من هذا من أجل التحديد الكمي لحمض البكريك أو هذه الأسس .

إن تركيـب معظـم المـواد التصـلبية المطبقـة عمليـاً والمعطـاة بواسـطة حمـض البكريك قد ستدرس في فصل لاحقاً يتحدث عن التراكيب الانفجارية الصهورة .

ومـن أجـل التحديـد الكيفـي والنـوعي لحمـض البكريـك ، قد يسـتفاد مـن تفاعـل مميز ونـوعي مـع سيانيد البوتاسيوم وعنـدما يغلـي محلـول مـائي مـن مركبين فإنـه يتشكل ملـح بوتاسيوم ذو لـون أحمـر (حمـض isoprpuric وقـد حـددت الصيغة (I) لهذا المركب من قبل Nictzki و Petri بينما اقترح Borsche و Böcker الصيغة a II أو II b).

إلا أن Lobry و Bruyn قد أشاروا إلى ان حمض isopurpuric هو مزيج من المركبات التي تختزل فيها واحدة من مجموعات النيترو إلى أزوكسي ، آزو ، أو مجموعـة نيتـروزو بينمـا تـدخل مجموعـات سـيانو الحلقـة لتحـل محـل ذرة هيدروجين أو مجموعة نيترو .

إن حمض أوكساليك كما أن الغلي مع بيرسلفات الأمونيوم يؤدي إلى أكسدة كاملة وذلك حسب المعادلة ك

$$C_6H_2(NO_2)_3OH \xrightarrow{(NH_4)_2S_2O_8} CO_2 + HNO_3 + HCN \quad (6)$$

وعندما يختزل mildly مع سلفيد الصوديوم مثلاً أو هيدروسلفيت أو مع سلفيت الحديدوز فإن حمض البكريك يتحول إلى حمض بكر أميد وهو وسيط نافع ومعين جداً في صناعة الأصبغة ومادة بداية سلسلة التفاعلات من أجل تحضير ثنائي نيترو ديأزو فينول وهو مادة انفجارية أولية . كما أن الاختزال الأقوى قد يؤدي إلى تشكل ثلاثي أمينو فينول .

إن الغلي الشديد لحمض البكريك مع محلول مركز من هيدروكسيد الصوديوم قد يؤدي إلى تفكك الأخير :

$$C_6H_2(NO_2)_3OH \xrightarrow{NaOH} NH_3 + HCN + HNO_3 \quad (7)$$

ويفكك هيبو كلوريت حمض البكريك والذي يخضع لكلورة ليشكل كلورو بكرين . يتم التفاعل مع هيبو كلوريت الكالسيوم . وهيدروكسيد الكالسيوم المشكل في أثناء التفاعل يعدل لحمض هيدروكلوريك المتشكل . وهذه الطريقة هي طريقة تجارية من أجل تحضير كلورو بكرين :

$$C_6H_2(NO_2)_3OH + 11HOCl \longrightarrow 3CCl_3.NO_2 + 3CO_2 + 6H_2O + 2HCl \quad (8)$$

وعندما يتفاعل مع الكلورين فإن الماء الملكي (وهو ناتج من حامضي النيتريك والكلوردريك المركزين بنسبة 4:1) أو كلوريت البوتاسيوم بوجود حمض هيدروكلوريك ، يعطي حمض البكريك كلورانيل مع كلورو بكرين .

$$C_6H_2(NO_2)_3OH \xrightarrow{Cl_2} CCl_3.NO_2 + C_6Cl_4O_2 \quad (9)$$

وإذا ما توقف التفاعل عندما يبدأ تشكل كلور بكرين ، فإنه يمكن اكشف عن وجود 6 كلورو – 2،4 و 4 كلورو – 2 ، 6 ثنائي نيترو فينول وعندما يسخن إلى درجة حرارة انصهاره ، يمكن لحمض البكريك أن يتفاعل مع الكبريت . كما أن إضافة الكبريت تقلل من درجة حرارة الاشتعال لحمض البكريك) انظر أدناه .

مفعول وتأثير الحرارة :

بالنسبة لـ kast فإن حمض البكريك عندما يسخن إلى الدرجة 160ْم يبدأ بالتفكك بشكل طفيف ويحدث انبعاث ضعيف للغازات . وفي الدرجة 200 – 210ْم يكون انبعاث الغازات أقوة والتسخين في الدرجة 260ْم لمدة نصف ساعة يؤدي إلى انفجار . والانفجار قد لا يحدث دون درجات الحرارة 300 – 310ْم ، وذلك عندما تسخن كمية صغيرة من الحمض أكبر . وقد أشار Micewicz و Maj kowski أن درجة حرارة البدء بالتفاعل لحمض البكريك هي 243 – 288ْم عند التسخين البطيء ، بينما ترتفع إلى الدرجة 337 – 346ْم عند التسخين السريع . وقد وجد T.urbanki و Pillich أن حمض النيتريك بنسبة إضافة من الكبريت تقدره بـ5٪ ينفجر عند الدرجة 251ْم وبنسبة 10٪ من الكبريت ينفجر عند الدرجة 247ْم بينما ينفجر حمض البكريك المغلي في الدرجة 330ْم .

ينصهر حمض البكريك قبل الاحتراق معطياً لهباً ذو سخام . كما أن حرارة الانصهار تقلل من درجة حرارة الطبقة القريبة من الطبقة المحترقة ، ولهذا فإن المادة إما أن يتوقف احتراقها أو أن تستمر باحتراق ولكن بلطف . وبكميات كبيرة، يستمر احتراق حمض البكريك ببطء ، وخاصة عندما ينشر فوق منطقة واسعة . وإذا ما تم المنتج على مساحة صغيرة أو عندما يكون في مساحة محصورة فإن الانفجار قد يحدث . واحترق المنتج الحاوي على بكرات المعدن قد يؤدي إلى انفجار .

وبشكل مماثل قد يكون هناك خطر كامن وذلك عندما يكون احتراق حمض البكريك في تماس مع المعادن . وذلك لأنه في الحالة المصهورة يشكل بكرات والتي قد تبدأ وتمهد للانفجار . ويعتمد هذا بشكل كبير على المعدن سواء أكان : رصاص ، حديد ، نحاس والتي يجب اعتبارها معادن خطرة . ومن غير المتوقع أن نجد أن حمض البكريك لا يتفكك عندما يتعرض لضوء الشمس . وقد وجد Ciamician و Silder أن محلولاً كحولياً لحمض البكريك عندما يعرض لأشعة شمسية لعدة أشهر لا يظهر أي تغير وتبدل في ميزاته وخواصه . والحقيقة هي أن حمض البكريك يتحول بشكل طفيف إلى لون مائل للأصفر وذلك عندما يعرض للضوء وحسب رأي Stepanov يمكن عزو هذا إلى تشكل كميات ضئيلة من بكرات الأمونيوم فوق منطقة مشعة .

د . خواصه الانفجارية :

يتفكك حمض البكريك حسب المعادلة التالية : (kast.)

$$16C_6H_3O(NO_2)_3 = 32CO_2 + 40CO + 4CH_4 + 2H_2O + 3C_2H_2 + 3HCN + 4.5H_2 + 21.5N_2 + 2NH_4HCO_3 + 9C \quad (10)$$

وتبلغ درجة حرارة انفجاره 100 كالوري/كغ وحجم الغازات المنتجة هي V_o = 675 لتر / كغ ودرجة الحرارة t = 3230ْم . وقد اشتق schmidt عدد من المعادلات من أجل تفكيك حمض البكريك عند كثافات مختلفة ومتنوعة . فمثلاً عند A = 1.39 تكون الموازنة المشتقة من 1000غ من المادة (أي 4.36 مول) هي :

$$4.36C_6H_3O(NO_2)_3 = 6.14CO_2 + 14.37CO + 3.94H_2O + 1.33H_2O + 0.16CH_4 + 0.07CmHn + 0.15HCN + 0.54NH_3 + 6.12N_2 + 5.1C \quad (11)$$

تبلغ حرارة الانفجار 960 كالوري/مع وحجم الغازات V_o = 737 لتر/ كغ ودرجة الحرارة t = 3530ْم وقد وجد R.Robertson و Gurner أن حرارة

الانفجار هي 910 – 935 كالوري / كغ وحجم الغازات V_0 = 725 لتر / كغ إن حساسية حمض البكريك للارتطام أعلى من حساسية TNT . وفي بلدان عديدة أخذت القيمة 100 كوحدة لحساسية حمض البكريك ، وحساسية المتفجرات الأخرى تشرح وتوضح في ضوء حساسية حمض البكريك وهكذا فإن القيمة من أجل tetryl سوف تكون 70 ومن أجل TNT هي – 115 ، – 275 وذلك حسب رأي العديد من العلماء .

إن حساسية حمض البكريك للاحتكاك ضعيفة ومنخفضة ولكنها أعلى بقليل من حساسية TNT . والتمدد الحاصل في كتلة الرصاص كما أوردها العديد من العلماء هي 250 – 350 مل . وتؤخذ القيمة من 100 من أجل TNT وبالنسبة لحمض البكريك هي 102 – 120 . وفي اختبار الهاون يعطي حمض البكريك قيمة تقدر بـ 110 – 120 ، وفي اختبار الرمل يعطي قيمة تصل إلى 104 والمرتبطة بـTNT = 100 .

إن معدل انفجار حمض البكريك كما قاسه وقدره العلماء في الجدول 116 .

TABLE 116

RATE OF DETONATION OF PICRIC ACID (m/sec)

Density	According to Kast* [70]	According to Friedrich**[63]	According to Roth***[64]
0.7	—	4020	—
0.9	—	4635	—
1.1	—	—	4560
1.23	—	—	5430
1.30	5980	6190	—
1.32	—	—	—
1.41	6465	—	6940
1.47	—	—	—
1.49	6885	—	—
1.50	7110	—	—
1.54	—	6930	—
1.56	—	—	7504

* For unconfined charges of 21 mm diameter and a 1 g detonator.
** In a metal pipe 10–15 mm in diameter.
*** In a bakelite pipe 4.5–8.2 mm in diameter.

وقد وجد Cylbulski أن النسبة هي 7260 م / ثا وبكثافة 1.7 غ / سم^3 ، بينما أعلى معدل لقيم الانفجار التي تتراوح من 7100 إلى 7500 م / ثانية يكون مقبولاً.

السميّة :

برأي العديد من العلماء إن حمض البكريك أكثر سمية من مشتقات النيترو للتولوين ، الزايلين أو النفتالين إلا أنه أقل سمية من مشتقات النيترو للبنزين .

وبالنسبة لـ Lazarev فإن الجرعة الواحدة المميتة لقطة هي 0.5 غ / كغ من وزنه . وجرعة يومية من 0.05 – 0.2 غ / كغ تسبب الموت بعد مرور 9 أيام . وقد أشار Saladini أن الجرعات الصغيرة من حمض البكريك لا تسبب أعراض ممرضة للإنسان . ويقدم Koelsch من ملاحظته لـ 1200 عامل تعاملوا مع حمض البكريك أعراض التسمم وهي لون : أصفر للأجزاء غير المحمية من الجلد ، والشعر ، تلف للغشاء المخاطي وللأجزاء العلوية من القناة التنفسية والقناة الهضمية بالإضافة إلى استمرار وجود طعم مر في الفم وفقدان الشهية ولم تلاحظ أي حالات تسمم مزمن . جرت كذلك ملاحظات أخرى وتم تسجيل نتائجها في معهد الأمراض المهنية في لينغراد من قبل Matussevich . وقد ذكر كذلك إمكانية تلون الأظافر بلون أصفر .

كذلك يصف Lebedev أعراض التسمم بحمض البكريك حسب التالي :

تلون الجلد بلون أصفر ، كذلك الأسنان ، الغشاء المخاطي واللعاب ، وجود طعم مر في الحلق ، فقدان الشهية مع غثيان وتقيؤ . كذلك احتمال حدوث انخفاض في حموضة عصارة المعدة ، وتهيج للجزء العلوي من القناة التنفسية للأذن الوسطى . وفي الحالات الأشد ، يظهر صداع قوي وكذلك الشعور بدرجات حرارة عالية ، اضطراب في الجهاز الهضمي ، فقر الدم وفي حالات نادرة تحدث مشاكل في الكلية ، تشنج عضلي – دوار . ولدى النساء قد يظهر اضطراب menstrual. كذلك قد تظهر أكزيما قليلة أو كثيفة .

وبالنسبة لـ Nawroki وأتباعه فإن تركيز حمض البكريك في الهواء والذي يصل إلى 1 – 17.5 ملغ / م^3 قد يسبب تسمم شديد بعد ست ساعات من التعرض للمادة . ويقترح Koelsch الإجراءات الاحتياطية التالية عند التعامل مع حمض البكريك :

التهوية الجيدة تراكم غبار حمض البكريك ، الأقمشة الواقية بما في ذلك القفازات وغطاء الرأس لتغطية أكبر مساحة من الجلد وغسل الوجه واليدين وشطف الفم قبل تناول الوجبات . كما أن تناول الوجبات داخل ساحات العمل أمر ممنوع ويجب أن يتعرض العمال لكشف طبي دوري وقد وجد Karplus أن حمض البكريك في جسم الإنسان أو الحيوان يخضع لتحول جزئي إلى حمض بكر أميد الأكثر سمية .

OH, O_2N, NO_2, NO_2 → OH, O_2N, NH_2, NO_2 (12)

وبالنسبة لـ Ishiwara بعد مرور 30 دقيقة ، يظهر تأثير 0.04 % من المحلول المائي لحمض البكريك فعالية بكتيرية ضد بكتريا التيفوئيد ، البكتريا العنقودية ، وغيرها من أنواع البكتريا .

الفصل الرابع عشر

تصنيع حمض البكريك

أولاً . أسس ومبادئ التصنيع :

يحضّر حمض البكريك إما بواسطة نترجة الفنيول , أو بواسطة نيترة ثاني نترو فينول المحضر بواسطة حلمهة كلورو ثاني نترو البنزين .

نيترة الفينول :

تتم العملية على مرحلتين : حيث يتم سلفنة الفينول أولاً وبعد ذلك تتم نيترة منتج السلفنة بحمض البكريك . وهناك ميزتين خاصتين بالعملية وتبرران سبب استخدامها . وبداية ، إن النيترة المباشرة للفينول بمزيج النيترة قد يؤدي إلى تشكل منتجات ثانوية متعددة ناتجة عن الأكسدة ، التكثيف ، الراتنجات ...إلخ والتي سوف تلوث المنتج وتقلل من المردود . بالإضافة إلى أنه تستخدم مرحلتين منفصلتين وهما السلفنة والنيترة ومن الممكن القيام بالنيترة بدون أي زيادة في الحموض ، بحيث يفرغ الحمض المنهك المتروك بعد عملية فصل المنتج إلى نظام جهاز صرف بدون أية معالجة أخرى والتي سوف تقلل من تكاليف الإنتاج . ويعتبر هذت أمراً هاماً ، وذلك لأن الحموض ليست مناسبة للتركيز والتكثيف لأنها تحتوي على حمض بكريك . ويعرف حمض البكريك بكونه طياراً وقد يفلت من محاليل حمض الكبريت وذلك إن أصبح محتوى H_2SO_4 في عملية التركيز أعلى من 72.5 % وأبخرة حمض البكريك ، بعد أن تكثف على أجزاء معدنية من المعدات والتجهيزات ، قد تشكل بكرات مع الرصاص أو الحديد الذي ينفجر بسهولة .

وبالنسبة للمرحلة الأولى من العملية ، ونعني بها سلفنة الفينول ، فإنها تستخدم حمض الكبريت بزيادة معينة (4–4,5 مولات من حمض الكبريت لكل مول واحد من الفينول) .

ويتشكل مبدئياً استير حمض الكبريت :

$$C_6H_5OH + H_2SO_4 \longrightarrow SO_2(OH)(O-C_6H_5) + H_2O$$

والذي يتحول لاحقاً إلى مزيج من حموض o و p فينول سلفونيك :

OH, SO_3H (o-) ; OH, SO_3H (p-)

وفي درجة حرارة الغرفة يستمر التحول ببطء بينما يحدث بسرعة أكبر عند التسخين ، وكلما كانت درجة الحرارة عالية ، كلما تشكل الأيسومر -p وفي درجة الحرارة 90−100°م يتشكل كذلك حمض فينول ثاني سلفونيك .

OH, SO_3H, SO_3H

ويُنصح بوجوده لأنه فيما بعد سوف يسهل عملية النيترة .

وقد تفحص Marqueyrol و Lorietle عملية سلفنة الفينول بتركيز متغير لحمض الكبريت ، وكذلك الزمن ودرجة حرارة السلفنة . وهذه النتائج موضحة في الجدول (117) .

TABLE 117
SULPHONATION OF PHENOL UNDER VARIOUS CONDITIONS

H_2SO_4 concentration, %		Per cent of phenol converted into disulphonic acid
92		62
93		66
94		71
96		82
97		91
100		100
Time of sulphonation with 93% H_2SO_4 at 100°C, min		
15		48
30		65
60		66
120		68
240		68.5
Sulphonation with 93% H_2SO_4, temperature °C	Sulphonation time, min	
75	30	51
75	60	59
150	15	50
150	30	66
150	60	66.5

يتشكل حمض فينول ثلاثي سلفونيك فقط عند استخدام زيادة تقدر بـ 20 % من الأوليوم . والمرحلة الثانية في عملية تحضير حمض البكريك هي نيترة حمض فينول سلفونيك المستحصل عليه في المرحلة الأولى من العملية . (وسلفو فينول) هو اسم مادة البدء لسلسلة تفاعلات المرحلة الثانوية وهي عبارة عن مزيج من 1،4 حمض فينول سلفونيك و1،2،4 حمض فينول ثاني سلفونيك .

ومن أجل النيترة قد تستخدم عوامل النيترة التالية :

آ . حمض النتريك المخفف 44-65 % .

ب . مزيج من حمض النتريك المخفف ونترات الصوديوم .

ج . حمض النتريك المركز .

ونورد هنا عرض منهجي للتفاعلات الحاصلة في عملية تحضير حمض البكريك عن طريق حمض سلفونيك .

وكما يشير هذا الرسم فإن حمض فينول سلفونيك تتم نيترته أولاً إلى حمض 2 نترو 4 سلفونيك وحمض 4 نترو 2– سلفونيك . يعطي الأول 2،4 ثاني نترو فينول و2،6 ثاني نترو –4–حمض سلفونيك ويعطي الأخير حمض 2،4 ثاني نترو 6–سلفونيك . وكل مركبات ثاني النترو هذه ، تتحول أخيراً إلى حمض بكريك إن تقديم مجموعة النترو يستمر ، وكلما كان ذلك سريعاً ، كلما احتوت مجموعات السلفو على سلفو فينول . إن نيترة حمض ثاني سلفونيك يكون أسرع من نيترة حمض أحادي سلفونيك إلا أنه ليس بسرعة نيترة حمض ثلاثي سلفونيك .

وهكذا ، عندما يتم تسخين 1– هيدروكسي –2،4،6 حمض ثلاثي سلفونيك بـ 61 % من حمض النتريك في الدرجة 110°م ، يتشكل حمض البكريك بمردود

يتجاوز 90 % من المردود النظري (220 جزء من حمض البكريك لكل 100 جزء من الفينول ، بينما من حمض 1،2،4 فينول ثاني سلفونيك وضمن البكريك لكل 100 جزء من الفينول كذلك أثبت Marqueyrol و Lorietle أن معدل تشكل حمض البكريك من حمض 2،6 ثاني نترو 4 سلفونيك يكون أعلى من معدل تشكله من حمض 2،4 ثاني نترو 6 سلفونيك .

وبما أنه من أجل تشكل كل من *p*- حمض فينول سلفونيك وحمض 2،4 ثاني سلفونيك ، نفصل درجات الحرارة العالية من أجل السلفنة ، فإنه من الواضح بذل الجهد من أجل الحصول على درجات حرارة عالية قدر الإمكان . ويكون هذا هاماً إن توجب استخدام حمض النتريك المخفف .

وقد أوضح King أنه يمكن نيترة حمض فينول سلفونيك بواسطة تأثير ومفعول حمض النتريك المركز ليعطي حمض نترو فينول سلفونيك . وعلى النقيض من ذلك ، فإن التفاعل مع حمض النتريك المخفف يؤدي إلى استبدال مجموعة مجموعة سلفونيك بمجموعة النترو :

OH, SO_3H — HNO_3 المركز → OH, NO_2, SO_3H

OH, SO_3H — HNO_3 المخفف → OH, NO_2

(2)

وإن جرت السلفنة في درجة حرارة منخفضة ، فإنه يجب استخدام حمض نتريك ذو تركيز أعلى أو يجب الإبقاء على درجة الحرارة العالية خلال عملية النيترة .

والأخيرة يجب أن تبقى ضمن حدود الأمن والسلامة . وبعيداً عن هذا فإن درجات الحرارة العالية تفضل بشكل طبيعي التفاعلات الجانبية غير المرغوبة . مثل : الأكسدة .

والتفاعلات الحاصلة أثناء النيترة مع نترات الصوديوم هي كالتالي :

$$NaNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + HNO_3 \qquad (3)$$

$$C_6H_4(OH)(SO_3H) + 3HNO_3 \longrightarrow C_6H_2(OH)(NO_2)_3 + H_2SO_4 + H_2O \qquad (4)$$

$$C_6H_3(OH)(SO_3H) + 3HNO_3 \longrightarrow C_6H_2(OH)(NO_2)_3 + 2H_2SO_4 + H_2O \qquad (5)$$

إن حمض الكبريت المتشكل في التفاعلات (4) و(5) يفكك أجزاء صغيرة من نترات الصوديوم وذلك حسب التفاعل (3) . والحمض المنهك الناتج عن النيترة الفينول بواسطة الطرق المذكورة يحتوي على منتجات ثانوية عديدة ، ومن بينها : 2،4ثاني نترو فينول 6- حمض سلفونيك بنسبة 22 جزء لكل 100 جزء من الفينول المستخدم من أجل العملية ، والتي تتوافق مع نسبة خسارة (8 %) من الفينول ، وحمض الأوكساليك بنسبة 5-6 جزء لكل 100 جزء من الفينول . ونورد هنا أهم المنتجات الثانوية التي تخفض من مردود حمض البكريك .

قد تتحول كمية معينة من حمض البكريك إلى أملاحه وهي منتجات غير مرغوب فيها ، والتي قد تتشكل بواسطة تماس حمض البكريك إما مع أجزاء

معدنية من المعمل أو مع أملاح معدنية (مثل : الأملاح الذوابة في الماء والمستخدم من أجل غسل حمض البكريك) .

إن المردود النظري من حمض البكريك يصل إلى 243 جزء من حمض البكريك من 100 جزء من الفينول .

وبسبب تشكل المنتجات الثانوية ، فإن المردود الفعلي من الصعب أن يتجاوز 200–205 جزء (82–85 %) من المردود النظري . وخلال الحرب العالمية الأولى ، تم تسجيل مردود يقدر بـ 175 جزء من حمض البكريك (أي 72% من المردود النظري) في فرنسا ، ويجب التذكر بأن حمض البكريك التجاري المحضر بهذه الطريقة يحتوي على فينولات منيترة بشكل ضعيف . ومن أجل الحصول على منتج نقي كيماوياً ، يجب تعريض حمض البكريك التجاري لنيترة إضافية (Arundal، Davis و IcI-ltd) .

ب . نيترة ثاني نترو فينول :

هذه الطريقة هي الطريقة الصناعية الأكثر حداثة من أجل تحضير حمض البكريك من كلورو بنزين عن طريق كلورو ثاني نترو البنزين أو من أجل تحضير ثاني نترو فينول من كلورو ثاني نيترو البنزين . تتم عملية نيترة ثاني نترو الفينول بواسطة الطرق التقليدية وذلك باستخدام خلطات نيترة حاوية على نسبة 0–5 % من الماء .

ونورد هنا الدرجات الثلاثة لنقاوة حمض البكريك والمأخوذة بعين الاعتبار في المواصفات القياسية في الاتحاد السوفيتي Ost "3515" (الجدول 118) يجب نقل حمض البكريك في صناديق خشبية أو براميل ذات جدران ثخينة بسماكة 1.5 سم .

TABLE 118

	Grades		
	I	II	III
General appearance	crystalline powder free from foreign matter		
Colour	light yellow		
Setting point, not less than, °C	119.5	119.5	119
Moisture and volatile matters, max.	0.5%	0.5%	0.5%
Insoluble in benzene, max.	0.2%	0.3%	1.0%
this includes:			
picrates	not present	trace	max. 0.03%
SiO_2, max.	0.05%	0.05%	0.1%
Sulphuric acid, max.	0.1%	0.2%	0.3%
Halogen	trace	trace	trace

ثانياً . لطرق المعتمدة على نيترة الفينول

المواد الخام :

يجب استخدام الفينول ذو الدرجة العالية والمواصفات القياسية في الاتحاد السوفيتي لعام 1931 مثلاً تتطلب عملية النيترة فيها فينول ذو درجة عالية وبنقطة ضبط ليست أقل من 39°م .

إن كمية صغيرة من الرطوبة الموجودة ، تؤدي إلى خفض لنقطة الضبط إلى 37°م ، وهذا لا يؤذي عملية النيترة . كما يجب اختبار نقاوة المنتج بواسطة تحدد نقطة ضبط العينة الجافة والتي يجب أن تقع ضمن الحدود المذكورة أعلاه . يجب أن تكون نيترة الفينول ذوابة بشكل كامل في الماء ، معطياً محلول نقي وصافي . ولا يسمح بترك أكثر من 0.1 % من المخلفات غير الطيارة بعد تبخر الفينول ، وذلك عندما يسخن فوق حمام بخاري ، والحموض المستخدمة من أجل نيترة الفينولات يجب أن تكون خالية من كميات يمكن الكشف عنها من الرصاص .

آ . طرق النيترة باستخدام حمض النتريك المخفف أو مزيج من حمض النتريك ونترات الصوديوم :

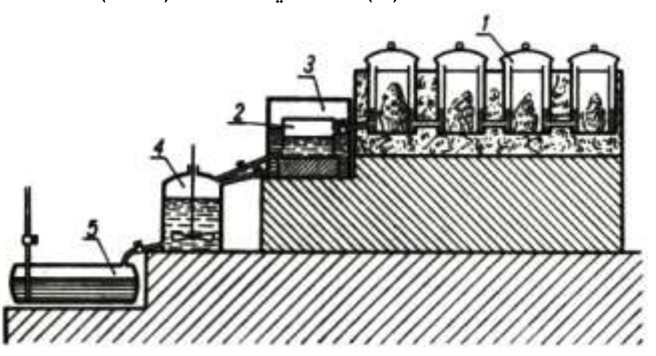
وهذه الطرق تعتبر طرقاً بدائية (فقد استخدمت خلال الفترة 1914–1918 في روسيا ، فرنسا ، إيطاليا وبريطانيا) وحازت لفترة على شعبية كبيرة وذلك لأنها

تمّكن من الإنتاج على مستوى واسع وبسرعة من قبل القوى المتحالفة غير المجهزة حتى الآن . يتألف الجزء الرئيسي من العملية من نيترة الفينول بمواد سهلة المنال في هذه الأيام ونعني بها حمض النتريك المخفف ونترات الصوديوم

ولمنع أي تآكل في أجهزة النيترة ولمنع أي تشكل ممكن لبكرات المعدن ، أجهزة النيترة من الخزف الحجري .

سلفنة الفينول :

إن المرحلة الأولى من عملية الإنتاج ونعني بها تحضير حمض فينول سلفونيك قد تنجز وتتم بطرق عديدة . ويصف باسكال العملية حسب التالي : يصهر الفينول ، الموجود وفي براميل حديدية بوضع البراميل بعد نزع أغطيتها وقاعداتها على اسطونات مسخنة (1) كما في الشكل (111) .



الشكل 111

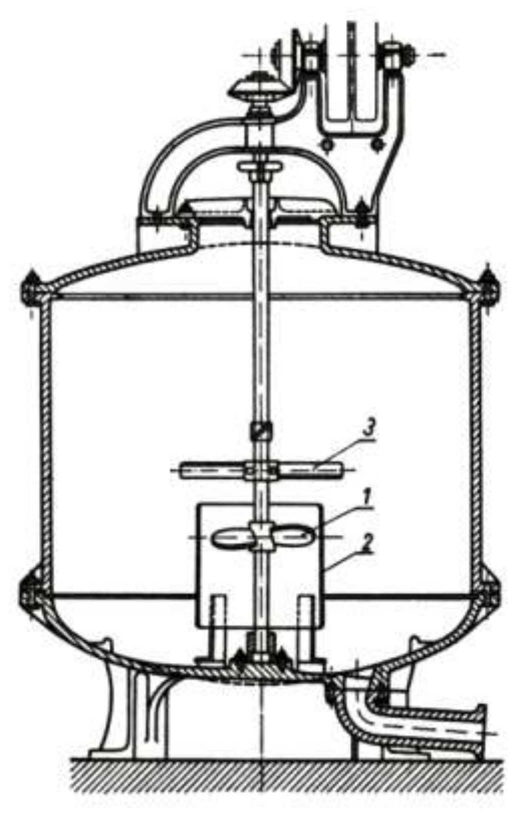
ويجمع الفينول الساخن والمصهور (بدرجة 80°م) في صهريج مسخن (2) والذي يعمل كذلك كموزع وبالقرب منه ، هناك صهريج (3) من أجل 92 % من حمض الكبريت .

يجري كلا السائلين باتجاه الأسفل إلى جهاز السلفنة (4) المخصص من أجل 150–250كغ من الفينول . ومن أجل 100 جزء من الفينول يستخدم 500جزء من حمض الكبريت . ولكون الفينول في جهاز السلفنة ساخناً فإن تفاعلات السلفنة تبدأ بشكل مؤقت مؤدية إلى ارتفاع في درجة الحرارة يصل إلى 100°م وبعد مرور 10– 20دقيقة يمكن اعتبار عملية السلفنة كاملة وينقل سلفو فينول الساخن

بواسطة Pressure-egg (5) إلى جهاز نيترة . إن خط أنابيب نقل المنتج يجب أن تسخن وإلا فإن حموض فينول سلفونيك سوف تتبلور . وحسب وصف Lebedeve فإنه تتم سلفنة الفينول بـ 98 % من حمض الكبريت المأخوذ بنسبة 400−500جزء من الحمض من أجل 100 جزء من الفينول .

يحتفظ بدرجة حرارة السلفنة عند 70−80°م أو 100−110°م . ويستغرق زمن التفاعل حوالي 4 ساعات كذلك قد يحتفظ بدرجة الحرارة 125−130°م ، وفي هذه الحالة يخفض زمن التفاعل إلى 2 ساعة .

تستخدم أجهزة سلفنة المصنوعة من الحديد الصب وبقطر 2 م وارتفاع 1.8 م . وقد يحتفظ بدرجة الحرارة المطلوبة في جهاز النيترة بواسطة التسخين بوشيعة تسخين فولاذية أو بتسخين الغلاف .



الشكل 112

وهناك تصميم منهجي لجهاز السلفنة والذي استخدم في بريطانيا والشكل 112 يوضح هذا التصميم . تنظم درجة حرارة التفاعل بواسطة ضبط تدفق الفينول الساخن . ويوضع المحراك المروحي (1) في اسطوانة (2) من أجل الحصول على تدوير أفضل لمزيج التفاعل ، توضع صفائح مسطحة فوق المحراك ، من أجل تكسير تيار السائل المرتفع بواسطة المروحة .

إن لجهاز السلفنة غطاء يحوي على مخرج لأنبوب الانفلات ، مدخلين لتقديم المواد المتفاعلة وفتحة دخول ، مدخل ، مخرج للتيار المار من خلال الوشيعة وفتحة تيرمومتر . بالإضافة إلى هذا ، فإن الغطاء يزود بزجاج بصري وأربعة مقابض من أجل فتح جهاز النيترة . إن وشيعة التسخين ليست موضحة . يفرغ الوعاء من الأسفل .

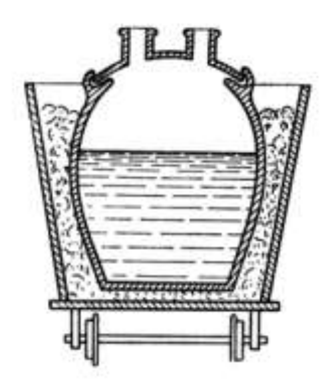
إن استخدم حمض الكبريت المركز (98 ٪) من أجل السلفنة ، فإن سلفو فينول يجب أن يخفف بالماء قبل النيترة وإلا فإن تفاعل النيترة قد يستمر وبشكل عنيف جداً . بالإضافة إلى أن بعض التخفيف يكون مفيداً لترسيب أي أملاح موجودة مثل الرصاص أو سلفات الحديديك .

ينصح Lebedv باستخدام ماء الغسل الناتج عن تنقية حمض البكريك لأن هذا سوف يؤدي إلى توفير في النيترة وفي حموض البكريك .

يتم تخفيف سلفو فينول في أوعية خاصة من الخزف الحجري . ومن أجل 95كغ من سلفو فينول ، تضاف 72 لتر من ماء الغسل ويبلغ الوزن النوعي لسلفو فينول بعد التخفيف 1.35 . يترك سلفو فينول المخفف حتى يرقد وبعد ذلك يرشح عبر مرشح رملي ، ودرجة حرارة السلفو فينول الواجب نيترته يجب ألا تكون أدنى من 50°م وهذا الأمر يعتبر ضرورياً من أجل البدء بسلسلة تفاعلات النيترة .

ب . نيترة حمض فينول سلفونيك في أوعية متحركة :

إن مرحلة الثانية من تصنيع حمض البكريك هي نيترة حمض فينول سلفونيك المستحصل عليه (سلفو فينول) إن أبسط المفاعلات المستخدمة من أجل هذه العملية هي : جرار من الخزف الحجري (tourills) والتي قد تكون ذات أحجام مختلفة (مثلاً أن تكون بقطر 85 سم في الجزء الأعرض ، وبارتفاع 1.35م) تكون أغطية الجرار مزودة بفتحتي دخول واسعتين بقطر 15 سم (الشكل 113) واحدة من أجل تلقيم جهاز النيترة بالحمض ونترات الصوديوم والأخرى من أجل ربط جهاز النيترة بنظام تهوية . بالإضافة إلى هذا ، هناك ثلاثة فتحات صغيرة في الغطاء والتي تفيد في تقديم سلفو فينول ، إدخال خط الهواء المضغوط الذي يصل باتجاه الأسفل إلى قعر الجرة ومن أجل إدخال التيرمومتر . وبشكل طبيعي تكون هناك إمكانية لتعديلات مختلفة في بناء وتركيب جهاز النيترة . وأجهزة النيترة على شكل جرة لها مساوئ منها : أنها غير مزودة بأدوات تبريد أو تسخين ، ويتم تأمين الحرارة بواسطة التفاعل نفسه ويحتفظ بدرجة الحرارة المطلوبة بواسطة تعديل تدفق المواد المتفاعلة .



الشكل 113

ومن أجل تسهيل التشغيل وزيادة الناتج ، تنقل أجهزة النيترة في عربات خشبية من وحدة النيترة إلى مكان منفصل حيث يسمح لمحتويات جهاز النيترة أن تبرد قبل نقلها إلى قسم التنقية ، حيث يفصل حمض البكريك عن الحمض المنهك ويغسل بالماء . وعادة يكون جهاز النيترة محاطاً بإحكام في العربة بواسطة طبقة

من الإسمنت . وهذا لإجراء يكون ضرورياً من أجل عزل ومنع جهاز النيترة من التعرض لأي صدمة أو تلف . وكيلا يتحطم جهاز النيترة ذو شكل جرة بسبب درجات الحرارة العالية جداً ، فإن الطبقة الإسمنتية تمنع مزيج التفاعل من الانسكاب ، وأحيانا يمكن استرداده .

وفي فرنسا تتم عملية النيترة حسب الطريقة التالية (باسكال) .

يشحن جهاز النترو على شكل جرة بـ 275 كغ من 44 % من حمض النتريك أو بمزيج من :

حمض النتريك (4 4٪) 120 كغ .

نترات الصوديوم 90 كغ .

يضاف إلى هذا ، كمية 180كغ من سلفو فينول الدافئ بدرجة حرارة 50-70°م (المماثلة لـ 30 كغ من الفينول) وبشكل تدريجي . وفي نفس الوقت يمرر الهواء المضغوط عبر جهاز النيترة لمزج المواد المتفاعلة جيداً .

يجب تعديل نسبة ومعدل إضافة سلفو فينول لمنع درجة الحرارة من الارتفاع بسرعة كبيرة في بداية التفاعل وبالتالي تجب إضافة سلفو فينول بحذر في البداية، وعلى الرغم من أن التدفق يجب أن يكون سريعاً بما فيه الكفاية من أجل الحصول على درجة الحرارة 100°م والتي عندها تتم نيترة الجزء الأساسي من المنتج . إن سارت العملية بشكل ملائم ، فيمكن الحصول على درجة 95-100°م في غضون 20 دقيقة من بداية العملية (درجة الحرارة الأولية تكون 25-30°م) . بعد مرور ساعة واحدة ، تكتسب درجة الحرارة 115-120°م ويجب إضافة كل السلفو فينول ضمن ساعة وربع . وضمن هذا الوقت تهبط درجة الحرارة إلى 90-100°م بعد ذلك لإبعاد أكاسيد النتروجين ينفخ هواء عبر جهاز النيترة لمدة 10-20 دقيقة ويفصل جهاز النيترة عن أنبوب التهوية وينقل إلى وحدة التبريد .

تحرك محتويات جهاز النيترة بشكل متكرر بقضيب زجاجي في أثناء التبريد وذلك لمنع حمض البكريك من تشكيل كتل والتي قد تحجز بعض الشوائب .

بعد التبريد لمدة 3−4 ساعات في درجة حرارة 60°م ، تضاف كمية 50−100 لتر من الماء وبهذا نمنع ترسب بي سلفات الصوديوم أو إن حدث وترسب فإنه يجبره على الذهاب إلى المحلول ، تحتوي الحمض المخفف على بعض 45% من H_2SO_4 وهو التركيز الذي تكون فيه ذوبانية حمض البكريك الأدنى والأقل . وبعد أن يبرد إلى درجة الحرارة المحيطة لمدة 12−24ساعة ، فإن الحمض المنهك يسخن بواسطة ماصة وينقل حمض البكريك إلى قسم آخر ، حيث يغسل بالماء . وبما أن الحمض المنهك لا يحتوي على أكثر من 1% من HNO_3 ، فإن استرداده يمون بلا دلالة ولا أهمية . وكما يذكر باسكال ، فإن وحدة النيترة عادة تكون مصممة من أجل استيعاب 8أجهزة نيترة موضوعة فوق عربة . وكل 20دقيقة تبدأ النيترة في أجهزة نيترة متعاقبة ومتتالية ، وتستغرق كل الدورة 2−2,5ساعة كي تكتمل .

وهكذا فإنه خلال 24ساعة ، في مجموعة مؤلفة من 8أجهزة نيترة يمكن القيام بـ 72 عملية نيترة . وبما أن كل جهاز نيترة يقدم 52كغ لكل دفعة ، فإنه سوف يستحصل على 3744 كغ من حمض البكريك في غضون 24 ساعة .

وفي روسيا كما أكد Lebedve فإن الطريقة الفرنسية تعطي نتائجاً مقنعة ومرضية في الصيف فقط ، بينما في أغلب أوقات السنة (الخريف ، الشتاء) وعلى حساب خسارات الحرارة العالية ، لا تكتمل النيترة ومردود حمض البكريك يكون منخفضاً (150−160جزء لكل جزء من الفينول) . بالإضافة إلى أن المنتج يحوي على نسب عالية من أحادي وثاني نترو فينول .

وفي هذا السياق ، تم تطوير تعديلات مختلفة للعملية وتتمثل هذه التعديلات باستخدام كمية أكبر من حمض النتريك والقليل من الفينول .

يشحن جهاز النيترة ذو شكل الجرة بـ 141 كغ من 44 ٪ من حمض النتريك و91 كغ من $NaNO_3$. بعد ذلك تُدخل كمية 172 كغ من سلفو فينول (والذي يتوافق مع 31 كغ من الفينول) إلى جهاز النيترة لفترة تتجاوز تقريباً ساعة واحدة

و40 دقيقة . وفي أثناء الدقائق 10–15 الأخيرة ، يحتفظ بدرجة الحرارة عند 115°م ، ويضاف سلفو فينول بسبعة أجزاء متساوية بعد أن تكتسب درجات الحرارة التالية :

	درجة الحرارة
I	26–30°م
II	62–70°م
III	88–89°م
IV	96–97°م
V	106–107°م
VI	111–113°م
VII	113–115°م

وفي فصل الشتاء يبرد الهواء المضغوط البارد المعّد من أجل المزج ، المواد المتفاعلة ويجب تمرير سلفو فينول إلى داخل جهاز النيترة بتيار ضعيف (أو يجب أن يسخن الهواء) وإلا فإنه من الصعب الحصول على درجة الحرارة اللازمة . ومن جهة أخرى ، قد يسبب المزج غير الكافي تشكل الكتل غي المرغوبة لحمض البكريك . والعمليات الأخرى لا تختلف عن تلك المطبقة في العملية والمذكورة أعلاه .

تتولد أكاسيد النتروجين ، بالإضافة إلى أبخرة حمض النتريك في أثناء التفاعل ، وتتدفق عن طريق أنبوب التهوية إلى نظام مؤلف من جرار ، مبردات، وأبراج امتصاص ، حيث يتم امتصاصها .

هناك أيضاً طرق أخرى تتألف من تقديم (سلفو فينول) أولاً إلى جهاز النيترة وإضافة حمض النتريك بعد ذلك .

غسل حمض البكريك :

تنقل محتويات 4–5 أجهزة نيترة (200–300 كغ من حمض البكريك) بواسطة مغرفة خشبية إلى حوض غسيل خشبي (الشكل 114) حيث يغسل حمض البكريك مرات عديدة (حوالي 5 مرات) بـ 150–200 لتر من الماء . ومن أجل 100 كغ من حمض البكريك ، تستخدم 400 لتر من الماء .

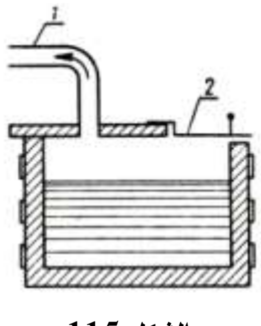
ويختبر المنتج من أجل معرفة نقاوته بواسطة تحديد الأيونات SO_4^{2+} في محلول من حمض البكريك في ماء مقطر ، وبعد الغسل ، يفصل حمض البكريك عن الماء في طارد مركزي مصنوع عادة النحاس ومحتوى الماء يبلغ 5–7 % . تجمع المواد المغسولة في صهاريج خشبية خاصة من أجل الترقيد . يضاف الحمض المنهك إلى المواد المغسولة وذلك لجعل محتوى H_2SO_4 يصل إلى 10–13 % كما في (acid water) الذي تكون فيه ذوبانية حمض البكريك في أدنى حدوده . يصفق الماء من حين لآخر ويتخلص منه في النهر ، وذلك بعد أن يُعدَّل ، بينما يجمع حمض البكريك المستقر من أسفل الصهريج .

يحتوي حمض البكريك المسترد عادة على كميات كبيرة من المادة المعدنية (الرماد 0.2 ٪) بالمقارنة مع الحد المسموح به والمقدر بـ 0.03 ٪ وكذلك H_2SO_4 (00.1 ٪ بدلاً من 0.02 ٪) .

لا يمكن استخدام مثل هذا المركب من أجل أغراض عسكرية بدون أي تنقية إضافية بواسطة البلورة من الماء .



الشكل 114



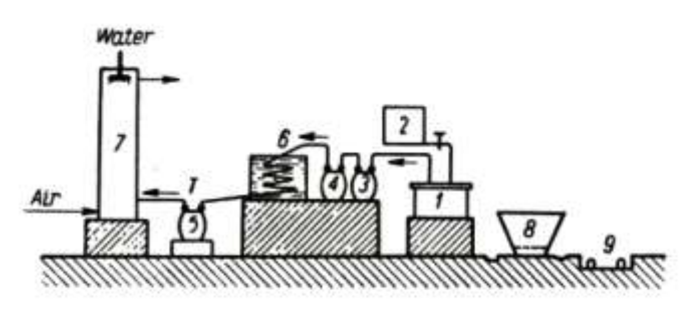
الشكل 115

ج . نيترة حمض فينول سلفونيك في مفاعلات ثابتة :

تستخدم هذه المفاعلات الثابتة في فرنسا بأبعاد 2 × 1.8 × 1.0 م (الشكل 115) وهي مبنية من الآجر المقام للحمض ، وتكون متصلة بإسمنت مقاوم للحموضة ويتم تقويتها من الخارج بواسطة حديد صفحي معيَّر مثبت بواسطة كلابات .

ويغطى أعلى جهاز النيترة جزئياً بصفحية Volvic مزودة بأنبوب متصل بقناة تهوية (1) وتغطي صفيحة من الألمنيوم بقية الجزء الأعلى من جهاز النيترة .

وفي جهاز النيترة المذكور ، يمكن نيترة دفعات مقدرة بـ 100−150 كغ من الفينول وكامل وحدة النيترة موضحة في الشكل 116 ، حيث تتصل أجهزة النيترة (1) بصهاريج توزيع لسلفو فينول وحمض النيترة . والأبخرة المنبعثة خلال النيترة تتدفق إلى الجرة (3) ، (4) و(5) مارة عبر وشيعة التبريد (6) وهنا يتم تكثيف حموض النتريك والنتروز . وتمر أكاسيد النتروجين غير المكثفة إلى برج الامتصاص (7) وتُرش بالماء تُزود بالهواء من أجل الأكسدة . وهنا تتحول الأكاسيد إلى حمض نتريك .



الشكل 116

وبالقرب من جهاز النيترة ، هناك صهريج خشبي ذو قعر مضاعف (8) يبلغ قطر أجزائها العليا 1.15م وبارتفاع 1.0 م من أجل فصل حمض البكريك عن الحمض المنهك ومن أجل غسل المنتج بالماء . وهناك خطين ضيقين في السكة الحديدية (9) يعملان من أجل خطي جهازي النيترة المتوضعين بشكل متماثل

على كلا جانبيه . وقد اشتغلت أجهزة نيترة إسطوانية مماثلة في بريطانيا وحسب البيانات البريطانية ، فإن استهلاك المادة الأولية من أجل طن واحد من حمض البكريك هو :

	الطريقة البريطانية	الطريقة الفرنسية
الفينول	540 كغ	538 كغ
$NaNO_3$	1990 كغ	1870 كغ
H_2SO_4	2930 كغ	2620 كغ

الطريقة الأمريكية :

خلال الحرب العالمية الأولى تم تأسيس طريقة لتصنيع حمض البكريك في الولايات المتحدة الأمريكية ويصفOlsen و Goldstein الطريقة حسب التالي

تتم سلفنة 302.2 كغ من الفينول بـ 605 كغ من 93 ٪ من حمض الكبريت في الدرجة 95–98°م خلال 6ساعات . يتألف المنتج من 80٪ من الفينول 4– حمض سلفونيك و20٪ فينول –4،2 حمض ثاني سلفونيك .



الشكل 117

يخفف المزيج من حموض فينول سلفونيك بـ 737.5 لتر من الماء ، وعادة تستخدم مياه الغسل من أجل هذا الغرض . يبلغ تركيز حمض فينول سلفونيك في المحلول الناتج 18.4% وذلك بالاعتماد على الفينول ، تتم النيترة على مرحلتين: يملأ جهاز النيترة في المرحلة الأولى بمزيج نيترة مؤلف من :

70 ٪ من HNO_3 ، 10 % من H_2SO_4 و 20 % من H_2O .

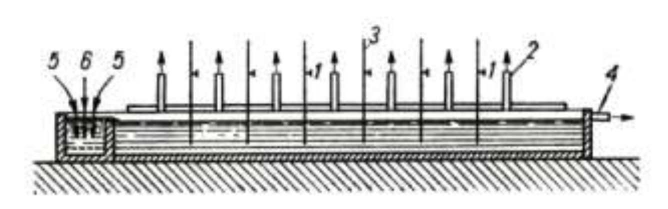
تتوافق الكمية من المزيج مع تلك المحسوبة من أجل تقديم مجموعة نترو واحدة . يضاف حمض فينول سلفونيك إلى مزيج النيترة في الدرجة 30°م في البداية وعند الدرجة 52°م في نهاية التفاعل . وخلال المرحلة الأولى تتشكل مشتقات أحادي نترو . بعد المرحلة الأولى ترفع درجة الحرارة في جهاز النيترة إلى 60°م وبهذا تبدأ المرحلة الثانية والتي تتألف من إضافة نفس مزيج النيترة ، وخلال الساعة الأولى من المزج تزداد درجة الحرارة إلى 110-115°م ، ومن ثم يُضاف كل مزيج النيترة والبالغ 1250 كغ (أي 2,75 كغ من HNO_3 لكل كغ واحد من

الفينول) . لا تترافق هذه الطريقة بانبعاث لكميات كبيرة من أكاسيد النتروجين . وتنتهي النيترة عندما يتغير لون محتوى جهاز النيترة من الأحمر (وهو لون حموض فينول سلفونيك) إلى الأصفر (وهو لون حمض البكريك) . يبلغ المردود 667,6 كغ من حمض البكريك أي ما يعادل 220 ٪ وزناً (المردود النظري يكون 243 ٪) . يحتوي الحمض المنهك على 1.0 ٪ و1.5 ٪ من حمض البكريك وحمض الأوكساليك ويخفف بضعفي وزنه من الماء ، وماء الغسل الناتج عن غسل حمض البكريك يستخدم ثانية .

يغلى المحلول لمدة 5ساعات من أجل تحويل حموض نترو فينول سلفونيك المتبقية إلى حمض بكريك ، بعد التبريد يستحصل على مردود من حمض البكريك بكمية 15٪ من وزن الفينول بمعنى آخر ، يبلغ المردود الكامل 235٪ وزناً . وتتوافق الخسارات من حمض البكريك في مياه الغسل مع 1٪ من الفينول، كذلك قدم Reed طريقة من أجل نيترة حموض فينول سلفونيك في وعاء نيترة كبير جداً . وبسعة 5500 لتر ، ويجب أن يكون مصنوعاً من الآجر الصامد للحرارة، يرقد حمض البكريك في صهريج ملاط خشبي مبطن بالرصاص ، ويفصل في طارد مركزي .

د . النيترة المستمرة لحمض فينول سلفونيك :

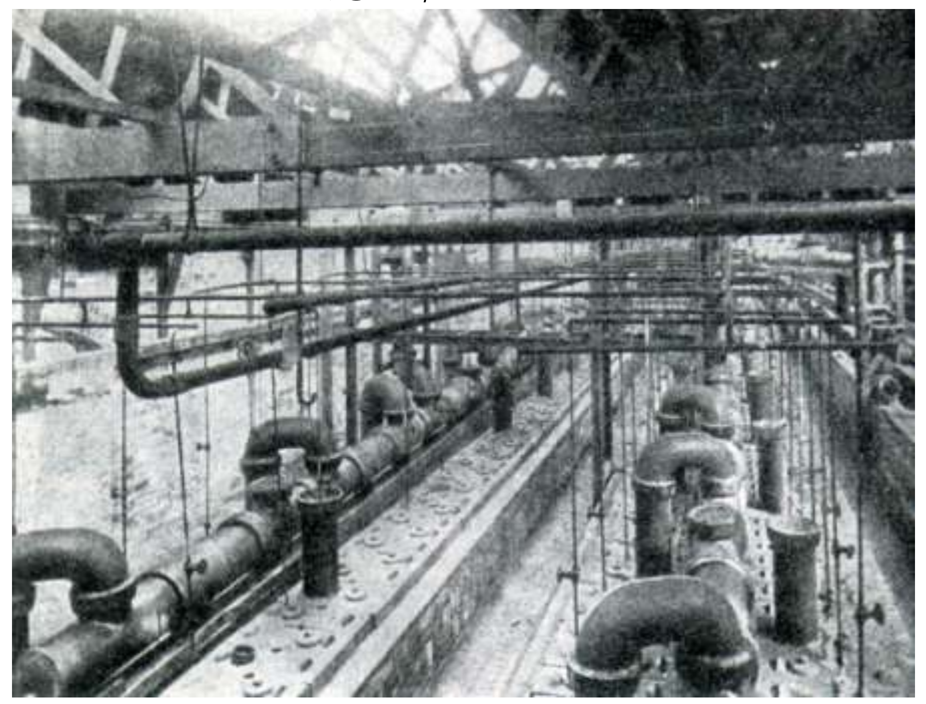
خلال الحرب العالمية الأولى قدم Brookes في بريطانيا طريقة مستمرة لنيترة الفينول تعتمد على المبادئ التالية : تنتجز النيترة في صهريج طويل ، مصنوع من الآجر المقاوم للحموضة ويكون مرتبطاً أو متصلاً بمزيج الأسبستوس وسيليكات الصوديوم الشكل (118) .



الشكل 118

يبلغ طول الصهريج 25 م وعرضه 0.6 م وبعمق 0.5 م وأما سماكة جدرانه فهي 0.2 م ، أحد أطراف الصهريج وبمساحة 2 م طولاً يفصل عن بقية الصهريج بواسطة جدار داخلي ، يكون أخفض من جدران الصهريج . وتكون هذه المساحة حجرة مخصصة لمزج المواد المتفاعلة . ويزداد الجزء الأساسي من الصهريج بطول 22 م بأغطية من الخزف الحجري ومزودة بعدد من الأنابيب البخارية (1) من أجل تسخين محتوى جهاز النيترة والأنابيب (2) ومن أجل ضبط المنتجات الطيارة المنبعثة أثناء عملية النيترة . يجري مزيج التفاعل خارجاً بشكل مستمر عبر مخرج (4) في النهاية الأخرى من جهاز النيترة . وهناك رسم عام يوضح ذلك في الشكل 119 .

والنيترة المستمرة تسير حسب التالي : يخفف حمض فينول سلفونيك ، المحضر بواسطة مفاعلة 2مول من H_2SO_4 مع مول واحد من الفينول بالماء حتى يصل الوزن النوعي إلى 1.36 ويقدم إلى حجرة المزج بواسطة الأنبوب (5). ويُقدم إليها 65٪ من حمض النتريك والحمض المنهك الناتج عن النيترة الحاوية على 60٪ من H_2SO_4 وكميات ضئيلة من HNO_3 (تصل إلى 1٪) بواسطة مجموعة من أنابيب الألمنيوم (حوالي عشرين أنبوب) (6) .



الشكل 119

تصل كامل الكمية المقدمة من H_2SO_4 إلى 6مولات لكل مول واحد من الفينول ، من بينها مولين فقط تأتي من الحمض الطازج . إن مخارج كل الأنابيب ترتب دون سطح السائل . بعد ذلك ترفع درجة الحرارة إلى 102°م بواسطة إمرار بخار عبر الأنابيب (1) وقد تُؤمن كمية حرارة إضافية بواسطة وشيعة البخار والمتوضعة في هذا المكان .

يترسب بعض حمض البكريك في آخر الصهريج ، ويُطرح بعيداً مع الحمض المنهك عبر التدفق ، ولتسهيل جريان بلورات حمض البكريك ، فإن مزيج التفاعل الذي يعلو إلى مستوى المخرج يُهز ويُرج الآن ولاحقاً بواسطة قضيب خشبي .

يُدخل السائل ، مع البلورات ، إلى جهاز البلورة المزود بوشيعة تبريد رصاصية ومحراك يدور بسرعة منخفضة . ويترسب هنا بقية حمض البكريك وبعد ذلك ينفصل عن الحمض المنهك فوق مرشح خوائي . وعادة يكون استخدام الرصاص كمادة في بناء معمل حمض البكريك أمراً محظوراً إلا في بريطانيا والولايات

المتحدة الأمريكية ، حيث يستخدم من أجل أجزاء المنشأة والتي تكون كذلك في تماس واتصال مع الحموض غير العضوية .

والأخيرة ، لكونها حموض قوية ، يفترض بها أن تمنع تشكل بكرات الرصاص . والحمض المنهك الحاوي على 45–55 % من H_2SO_4 يسخن إلى الدرجة 120°م في صهريج مصنوع من الآجر المقاوم للحمض ومزود بوشيعة تسخين رصاصية داخلية . وهنا يحدث إكمال وتمام عملية النيترة (تحول حموض نترو سلفونيك إلى حمض بكريك) مع تركيز للحمض . ينقل الحمض بشكل لاحق إلى مبلور – مبرد شبيه بذلك المذكور أعلاه ، ومن هناك إلى مرشح خوائي من أجل فصل حمض البكريك والحمض المنهك ، الحاوي الآن على 60% من H_2SO_4 يعاد إلى النيترة .

وبواسطة العملية المستمرة يستحصل على 190 جزء من حمض البكريك من 100 جزء من الفينول ويبلغ استهلاك الحموض من أجل الحصول على مردود يصل إلى طن واحد من حمض البكريك ما يلي :

HNO_3 (100 ٪) : 1270 كغ .

H_2SO_4 (100 ٪) : 2000 كغ .

هـ . النيترة بالحمض المركز :

إن المردود الضئيل من النيترة مع حمض النتريك المخفف هو الميزة السيئة الرئيسية للطرق المذكورة أعلاه وقد جرت محاولات عدة من أجل استخدام الكثير من الحموض المركزة من أجل السلفنة والنيترة . وذلك لرفع المردود . وقد ثبت أن المنشآت المبنية من الخزف الحجري البدائية والمصممة من أجل النيترة بدون تدابير احتياطية للتبريد أو التسخين السريعين أو التحريك الشديد ، ليست مناسبة للحموض المركزة . ومعامل النيترة التقليدية التي يكون فيها جهاز النيترة مزوداً

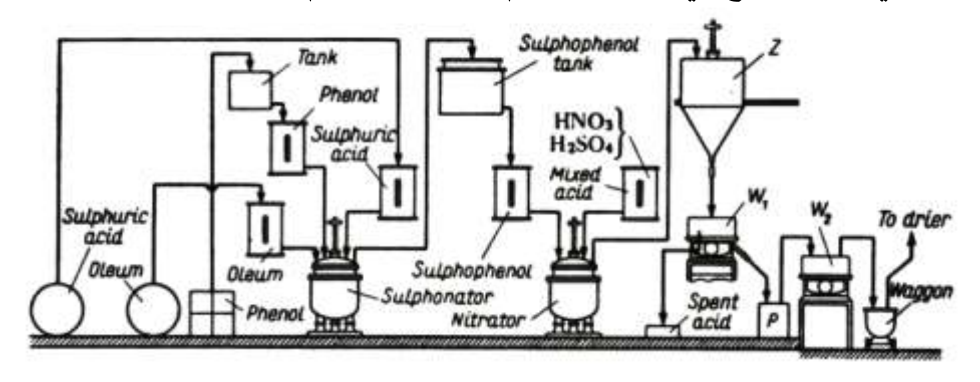
بغلاف تبريد أو تسخين بالإضافة إلى محراك ميكانيكي ، قد ثبت أنها ضرورية ولازمة . وفي هذه الأيام هذه هي الطريقة المستخدمة عادة .

تتم عملية النيترة بالحمض المركز حسب طريقة Griesheim حسب التالي :

يضاف إلى 400 جزء من 30 ٪ من الأوليوم 94 جزء (مول واحد) من الفينول مع التحريك ويحتفظ بدرجة الحرارة دون 90°م . يسخن المزيج إلى 90–100°م خلال فترة 5ساعات . وكنتيجة لذلك يتشكل حمض فينول ثاني سلفونيك . يخفف بعدها محلول الأوليوم بـ 200 جزء من حمض الكبريت بوزن نوعي 1.84 ويبرد الكل إلى الدرجة 50°م وتضاف 80جزء من 80 % من حمض النتريك .

بعد أن ترتفع درجة الحرارة إلى 60–80°م تضاف نسبة جديدة من 80 جزء من حمض النتريك . وأخيراً عندما تتجاوز درجة الحرارة 80°م تضاف كمية أخرى تقدر بـ 100 جزء من حمض النتريك . وتستخدم كلها مجتمعة ، من أجل 94جزء من الفينول 260 جزء من 80 ٪ من حمض النتريك ، والزيادة تبلغ 16 % فوق الكمية النظرية ، تتم نيترة حمض فينول ثاني سلفونيك المحضر هكذا في جهاز نيترة حديدي وتقليدي مزود بغلاف ومحراك . قد تتم نيترة 1000–2000 كغ من سلفو فينول ، ومن 100جزء من الفينول يمكن الحصول على 205 جزء من حمض البكريك .

ونورد هنا رسماً لتصنيع حمض البكريك بواسطة الطريقة المطبقة في الاتحاد السوفيتي وهو موضح في الشكل 120 (بعد Lebedeve) .



الشكل 120

السلفنة :

تتجز الخطوة الأولى من العملية ونعني بها سلفنة الفينول في جهاز سلفنة حديدي مزود بغلاف وشيعة تسخين ومحراك . ويكون بناء جهاز السلفنة من حيث المبدأ مشابهاً لبناء الجهاز المستخدم في بريطانيا العظمى وذلك كما ذكرنا أعلاه (الشكل 112) .

ينقل الفينول المصهور ذو درجة الحرارة 80°م إلى موزع مسخن ومن هناك إلى جهاز السلفنة حيث تتم سلفنة كمية مقدرة بـ 1750 كغ من الفينول ، وهذه الكمية تكون كافية من أجل 3–5 عمليات نيترة . وبعد أن يقدم الفينول ، تلقم كمية 7800كغ من 20% من الأوليوم إلى داخل جهاز سلفنة . وخلال هذه العملية يمرر الماء البارد عبر الغلاف والوشيعة ويُنظم تبريد وتدفق الأوليوم من أجل السماح لدرجة الحرارة أن تصل إلى 90°م وذلك كلما اتجهنا نحو نهاية التقديم . بعد ذلك يتوقف التبريد ، بينما تسخن محتويات جهاز النيترة إلى الدرجة 100°م بواسطة البخار . ويحتفظ بها عند هذه الدرجة لمدة 3ساعات وذلك قبل أن تبرد ثانية .

ومن ثم يخفف المنتج بـ 3725 كغ من حمض الكبريت (بوزن نوعي 1.84). قد يستخدم كذلك الحمض المنهك من أجل التخفيف وهذه العملية يجب أن تتم مباشرة في جهاز النيترة وذلك للاستفادة من حمض النتريك وأكاسيد النتروجين الموجودة في الحمض المنهك .

يبرد سلفو فينول المخفف إلى الدرجة 35°م وذلك قبل أن ينقل بواسطة الهواء المضغوط إلى صهريج سلفو فينول ، المسخن بواسطة وشيعة تسخين . وخط الأنابيب الذي يمر خلاله يجب أن يسخن . وعملية السلفنة تستغرق حوالي 7,5ساعات :

الشحن بالفينول	15 دقيقة
التغذية بالأوليوم	2 ساعة

تسخين البخار	9 دقائق
التفاعل الرئيسي	3 ساعات
التبريد	36 دقيقة
التخفيف	1 ساعة
النقل إلى الصهريج	36 دقيقة
المجموع	7 ساعات و36 دقيقة

والخطوة الثانية من تصنيع البكريك ، أي نيترة السلفو فينول ، هي النيترة بمزيج مؤلف من :

HNO_3 70 ٪ . H_2SO_4 20 ٪ . H_2O 10 ٪ .

ومن أجل سهولة الضبط والتحكم تقسم عملية النيترة إلى ثلاثة مراحل :

النيترة الأحادية , ثم النيترة الثنائية , ثم النيترة الثلاثية . وكلها تتم في جهاز نيترة واحد . ولذا يضاف الحمض المطلوب على ثلاثة نسب وتبلغ أوزانها : 80 : 80 : 100 . يعرّض سلفو فينول للنيترة ويخفف إما بواسطة حمض الكبريت الطازج (الحديث) أو بالحمض المنهك .

عادة يحدث تخفيف الحمض المنهك في جهاز النيترة نفسه وذلك قبل أن تبدأ عملية النيترة . ولهذا الغرض ، تدخل نسبة 1906 كغ من سلفة فينول المركز إلى جهاز النيترة وتبرد إلى الدرجة 35°م وبعد ذلك وخلال التبريد والتحريك يضاف 938كغ من الحمض المنهك ذو التركيب :

H_2SO_4	76 % .
HNO_3	0.3 – 1.5 % .
HNO_2	2.5 – 5 % .
حمض أوكساليك	2 – 3 % .
حمض بكريك	1 – 2 % .

كامل الحموضة كـ (H_2SO_4) 83 – 84 % .

الوزن النوعي 1.775

وقبل البدء بالنيترة ، يجب أن يبرد سلفو فينول المخفف إلى الدرجة 40°م .

وتتم عملية النيترة الثلاثية حسب ما يلي :

النيترة الأحادية :

يدخل إلى جهاز نيترة حاوٍ على سلفو فينول المخفف النسبة الأولى من 377.5 كغ من مزيج النيترة . وخلال هذه العملية ، ترتفع درجة الحرارة من 40 إلى 60°م وعادة تأخذ إضافة مزيج النيترة 45 – 60 دقيقة (ترتفع درجة الحرارة عند مقدار 2° لكل دقيقة) .

وفي بداية العملية يجب أن يطبق التبريد الشديد بشكل خاص لمحتويات جهاز النيترة . وبعد ذلك بينما تجري العملية ، قد يصبح التبريد أقل حدة .

النيترة الثنائية :

في الخطوة الثانية من مرحلة النيترة ، تضاف نسبة أخرى تقدر بـ377,5 كغ من حمض النيترة . وترتفع درجة الحرارة المبدئية التي تبلغ $\alpha 60°$ إلى 80°م كلما اتجهنا نحو نهاية العملية ، تأخذ عملية إضافة الحمض 45دقيقة . وفي هذه المرحلة ، تستمر النيترة بلطف وترتفع درجة الحرارة ببطئ حيث لا يستلزم الأمر أي تبريد . إذا ارتفعت درجة الحرارة ببطئ شديد (أقل من 2° لكل 5 دقائق) فقد يمرر البخار عبر وشيعة التسخين لمدة لحظات (ليس أكثر من 1 دقيقة) من أجل اكتساب درجة الحرارة المطلوبة في نهاية النيترة .

وإذا تمت النيترة بشكل ملائم في هذه المرحلة ، فإنها تساعد المرحلة الثالثة من النيترة على أن تجري بسهولة ولطف . قد يحدث إذباد ورغوة في المرحلة الثالثة ويعود السبب في ذلك إلى النيترة غير الكاملة في المرحلة الثانية .

النيترة الثلاثية :

في هذه المرحلة تدخل كمية 470 كغ من حمض النيترة إلى داخل جهاز النيترة وتبلغ درجة الحرارة المبدئية 80°م وفي نهاية التفاعل تصل إلى 100°م. كما يجب إضافة كل حموض النيترة ضمن فترة ساعة واحدة . وبعدها يحتفظ بمحتويات جهاز النيترة عند الدرجة 100 – 110°م لمدة ساعة أخرى .

وخلال إضافة الحمض ، يتوجب تبريد محتويات جهاز النيترة وإن حدث ارتفاع سريع في درجة الحرارة فإن تدفق الحمض يجب أن يتوقف لمدة 1– 2دقيقة . بعد أن يضاف كل الحمض ، تسخن محتويات جهاز النيترة لمنع حدوث أي هبوط في درجة الحرارة إلى مادون 100°م . ومن جهة أخرى يجب الحذر والحيطة لمنع درجة الحرارة من الارتفاع فوق 112°م ، إذ تعتبر درجات الحرارة العالية خطيرة على الرغم من أن الشروط التشغيلة البريطانية لطريقة مشابهة تسمح بدرجة 115°م كحد أعلى . ودرجة الحرارة الأعلى من 100°م والأقرب إلى الدرجة 110°م تفضل تشكل بلورات كبيرة عند التبريد .

تنتهي النيترة وتبرد محتويات جهاز النيترة إلى الدرجة 35°م لترسيب حمض البكريك . بعد ذلك ينقل المزيج بواسطة هواء مضغوط (4 ضغط جوي) إلى صهريج أعلى (الشكل 120) ومن هناك إلى طارد مركزي w_1 من أجل فصل حمض البكريك عن الحمض المنهك . ويزود كل صهريج بطارد مركزي منفصل . وتستغرق عملية نيترة السلفو فينول 6,15 ساعة بما في ذلك :

شحن جهاز النيترة بسلفو فينول	30 دقيقة .
النيترة الأحادية	1 ساعة .
النيترة الثنائية	45 دقيقة .
النيترة الثلاثية	1 ساعة .

التسخين	1 ساعة .
التبريد	1 ساعة و 20 دقيقة .
التصريف (التفريغ)	30 دقيقة .
المجموع	6 ساعات و 15 دقيقة

فصل وغسل حمض البكريك :

يفصل حمض البكريك عن الحمض المنهك بواسطة الطرد المركزي . والطارد المركزي W_1 الموضح في الشك 120 يكون مصنوعاً من الفولاذ الذي لا يصدأ V_{4A} ويمكن أن يشتغل في السرعات العالية والمنخفضة . وبما أن مستعلق حمض البكريك في الحمض المنهك يسحب من الصهريج Z_1 ويدوّر الطارد المركزي عند سُرعة منخفضة (200 دورة / دقيقة) وبعد ذلك يدور بالسرعة الكاملة . وبما أن بلورات حمض البكريك قد تكون صغيرة جداً ، لذا يجب تبطين سلة الطارد المركزي بشبكة من الستانلس ستيل . يغسل حمض البكريك بكمية صغيرة من الماء البارد ، بينما لا يزال في الطارد المركزي . بعد ذلك يضاف ماء الغسل هذا إلى الحمض المنهك . ويفرغ المنتج من الأسفل وينقل إلى صهريج غسل خشبي أو من الألمنيوم مزود بمحراك ميكانيكي أو بأداة تكوين فقاعات .

وهنا بعد المزج بالماء ، يتوقف المحراك وبعد ترقيد الماء بواسطة ماصة . وبعد إجراء 5 – 6 عمليات غسل يزال الماء المتبقي في الطارد المركزي المصنوع من النحاس المطلي بالقصدير . إن معدل شحن صهريج الغسل هو 350 كغ من حمض البكريك (وهي الكمية المقدمة لدفعة واحدة) . و 1000 لتر من الماء ، وتتألف عملية الغسل ، من الشحن ، المزج ، الصفق ... إلخ وتستغرق العملية 40 – 46 دقيقة ، وإن تشكل المنتج على شكل كتل ، فإنه جيب سحقها في كسارة دلفينية قبل الغسل . كذلك تطبق عمليات الغسل ذات التيار المعاكس . في نظام وصفه Lebedeve تمزج المواد المغسولة الحمضية الحاوية على نسبة 0.007 ٪ من H_2SO_4 القادمة من الطارد المركزي W_2 الذي يُلقم بالماء العذب مع المواد

المغسولة الحمضية القادمة من صهريج غسل حمض البكريك P الحاوي على 1.1٪ من H_2SO_4 . وبهذه الطريقة يستحصل على ماء الحمض الحاوي على 0.85٪ من H_2SO_4 . ويستخدم هذا الماء من أجل غسل حمض البكريك في الطارد المركزي W_1 . والماء الجاري منها يحتوي على 3.2 ٪ من H_2SO_4 . وبعيداً عن هذا يقدم الماء إلى صهريج الغسل P مع الماء العذب بكمية يمكن من خلالها الوصول إلى محتوى لـH_2SO_4 في المواد المغسولة من الصهريج P مساوية لـ1.1 ٪ وذلك كما ذكرناه أعلاه .

يلقم الطارد المركزي W_2 مبدئياً بماء الحمض من آلة الغسل P وأخيراً بالماء العذب . ومثل هذا النظام يتطلب 3 م^3 من الماء العذب لكل 1000 كغ من حمض البكريك بينما تتطلب الطرق التقليدية 10م^3 من الماء من أجل نفس الكمية من حمض البكريك . بعد الغسل ، يطرد حمض البكريك مركزياً في الطارد المركزي W_2 بحيث يختزل من محتواه من الرطوبة إلى 5 – 6 ٪ .

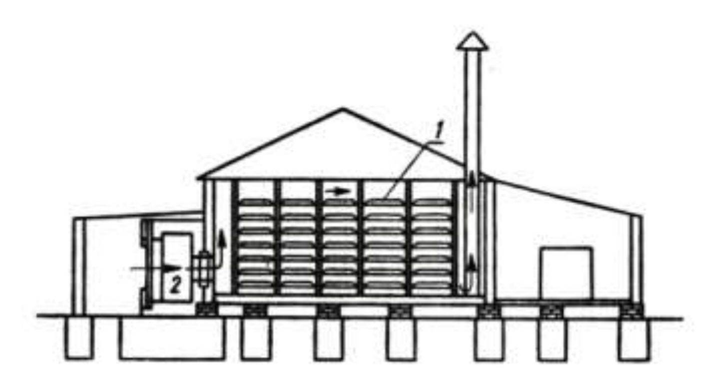
وللحمض المنهك الذي يجري خارجاً من الطارد المركزي التركيب في ص515 . ويبلغ وزنه النوعي 1.775 وهو شبيه بالوزن النوعي لحمض البكريك (1.813) ، وهذا هو السبب وراء كون حمض البكريك الذي يمر خلال شبكة الطارد المركزي والذي يترسب عند التبريد ، في أن لا يرقد في قاع بل يبقى معلقاً في الحمض المنهك . قد يستخدم الأخير بشكل لاحق من أجل التخفيف بسلفو فينول . قد يستخدم كذلك الحمض المنهك بطريقة مختلفة ، وذلك بتخفيفه بالماء ليصل إلى حموة كاملة تبلغ 72 – 75 ٪ وقد يتشكل كذلك ترسب لحمض البكريك من المحلول . وبعد بضعة أيام من التوقف ينفصل حمض البكريك عن المحلول على مرشح خوائي كمنتج من الدرجة الثانية . وبهذا يتم تخفيف الحمض المنهك ، بعد أن يقوّى بإضافة حمض النتريك والأوليوم وقد يستخدم من أجل عملية نيترة أخرى .

التجفيف والغربلة :

إن بناء وتركيب مجففات حمض البكريك يظهر بعض المشاكل والصعوبات وذلك بسبب سهولة تشكل البكرات . وبأخذ هذا الأمر بعين الاعتبار ، فإنه يستخدم الخشب على الأغلب كمادة بنائية للمجففات ، وأي مادة معدنية أخرى مثل (اللوالب والمسامير) يجب أن تصنع إما من المعادن التي تشكل بكرات ولكن بصعوبة مثل النحاس والألمنيوم أو من معادن أخرى مطلية بالقصدير أو من الفولاذ الذي لا يصدأ . والأرضيات يجب أن تكون من الخشب المغطى بلينوليوم أو إسمنت مسلح مغطى بالإسفلت .

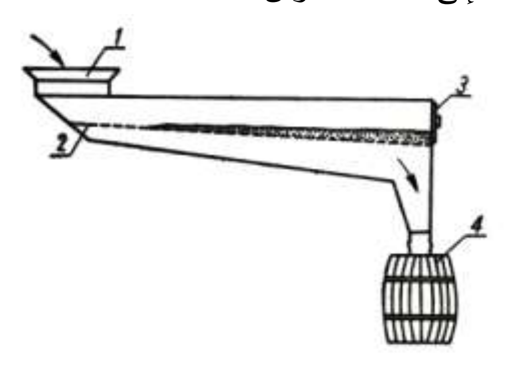
في بداية الحرب العالمية الأولى عندما كانت الأرضيات من الإسمنت المسلح هي الشائعة ، فإن حمض البكريك وبمرور الوقت سوف يشكل بكرات من المكونات الكاتيونية للخرسانة : الكالسيوم ، المغنزيوم ، الصوديوم ، والحديد . كما أن غسل الأرضية خلق شروطاً وظروفاً مفصلة من أجل تغلغل حمض البكريك إلى داخل الخرسانة وبعد أشهر عديدة ، تتشكل طبقة ثخينة من البكرات وأي احتكاك ، مثل تحريك مقعد باتجاه ما أو أي نوع من النفخ سوف يؤدي إلى انفجار البكرات في كل الأرضية مسببة حدوث حريق أو انفجار في المجفف . والجدران الداخلية يجب أن تجصص بجص Paris وذلك لأن الجبس وهو ملح الحمض القوي يعطي بكرات الكالسيوم فقط ولكن بصعوبة . ومما ينصح به هو تبطين جدران قسم المجففات بورق جدران مصقول ولامع وذو لون أبيض والمسخنات من أجل تسخين هواء التجفيف يجب ألا توضع داخل مساحة التجفيف والعمال الذين يتوجب عليهم الدخول إلى قسم التجفيف يجب أن يرتدوا أحذية واقية ذات نعل خشبي بدون مسامير ويجب أن تمسح الأرضية من حين لآخر ويجب أن تغسل . ولتجفيف حمض البكريك تستخدم عدة أجهزة تجفيف وحجرة التجفيف هي أبسطها . إن تصميم مثل هذا المجفف المستخدم في الاتحاد السوفياتي موضح في الشكل (121) (بعد Lebedev) . فوق رفوف (J) توضع إطارات خسبية مغطاة ببطانة وفوق كل واحد منها تنشر حوالي 9 كغ من حمض البكريك (المحسوبة على

أساس الكتلة الجافة) . من أجل الحصول على طبقة بثخانة 3 – 4سم . يوضع المسخن (2) في ممر قريب من الحجرة والتدفق الطبيعي لهواء التجفيف المسخن موضحاً في الرسم البياني . تستغرق عملية تجفيف حمض البكريك بـ7٪ من محتوى الرطوبة وفي الدرجة 50 – 60ْم حوالي يومين . يمكن خفض هذه المدة إلى 16 ساعة بواسطة إمرار هواء تجفيف عبر المسخن بواسطة جهاز تهوية .



الشكل 121

قد تستخدم كذلك مجففات نفقية من أجل تجفيف حمض البكريك . ولهذا الغرض تستخدم غرابيل آلية مصنوعة من شبكة من الألمنيوم أو النحاس مؤلفة من 50 ثقباً لكل 1 سم^2 . ويوضح الشكل 122 النظام المستخدم . وقد يستخدم قمع خشبي (1) من أجل قيادة المنتج ، تحبس كتلاً من حمض البكريك بواسطة الشبكة (2) وقد تزال من حينٍ لآخر عبر الباب (3) وتمرر البلورات ذات الحجم المطلوب عبر الشبكة إلى داخل القادوس .



الشكل 122

يعلّق الغربال على شريط متدلٍ من السقف ويحفظ في حالة حركة تذبذبية بواسطة مدار لا مركزي من مقصورة مجاورة للحجرة التي يتوضع فيها جهاز الغربلة . ينقل المنتج النهائي في صندوق مسيك أو في برميل مبطن بالورق .

ثالثاً . طرق نيترة ثاني نترو الفينول :

إن نيترة ثاني نترو الفينول هي أكثر طرق النيترة التجارية حداثة ، وتستخدم من أجل نيترة حمض البكريك من كلورو البنزين عن طريق كلورو ثاني نترو البنزين .

قد تتم نيترة ثاني نترو فينول الجاف والرطب ، على الرغم من أن المنتج الجاف غالباً ما يستخدم . ويصف Lebedve طريقة الإنتاج المستخدمة في الاتحاد السوفيتي ، حيث يجفف ثاني نترو فينول من الطارد المركزي والحاوي على نسبة 10 – 15 ٪ من الرطوبة من أجل الحصول على منتج حاوٍ فقد على 0.5 ٪ من الرطوبة (يتم في مجففات حمض البكريك) .

وبما أن نقاوة حمض البكريك تعتمد وإلى حد كبير على نقاوة ثاني نترو فينول ، ومقاييس النوع بالنسبة للأخير يجب أن تلاحظ ويجب أخذها بعين الاعتبار .

يتم التفاعل في جهاز نيترة ذو غلاف ومن الحديد الصب ويكون مزوداً بمحراك ووشيعة تسخين من التسانلس ستيل وتدخل كمية 2092 كغ من الحمض المنهك إلى داخل جهاز النيترة وتسخين إلى الدرجة 50ْم بعد ذلك تضاف كمية 750 كغ من ثاني نترو فينول ويحتفظ بدرجة الحرارة المذكورة أعلاه خلال هذه العملية والتي سوف تستقر 30 دقيقة . إن مزيج النيترة المحضر من 86 ٪ من حمض النتريك (100 جزء) و 20 ٪ من الأوليوم (200 جزء) يُدخل إلى جهاز النيترة خلال فترة 2 ساعة ونصف تبلغ الزيادة من المزيج 25٪ من HNO_3 . وخلال القيام بهذه الخطوة ، يجب ألا يسمح لدرجة الحرارة أن ترتفع فوق 80ْم . بعد 20 دقيقة من التحريك ، تسخن محتويات جهاز النيترة إلى الدرجة 110 –

112°م (ساعة واحدة) ويتحفظ بها بشكل لا حق عند هذا الحد من الحرارة لمدة ساعة واحدة ونصف الساعة . وكل العملية تتطلب حوالي 8 ساعات . يبرد مزيج– التفاعل إلى الدرجة 25 – 30°م بأكبر سرعة ممكنة ويستغرق ذلك 2 – 3 ساعات . يترسب حمض البكريك على شكل بللورات دقيقة . بعد ذلك تسحب محتويات جهاز النيترة إلى داخل طارد مركزي من الستانلس ستيل أو على مرشحات خوائية حديدية ، تبلغ شحنة الطرد المركزي 250 كغ . وكنتيجة لذلك ، يمكن الحصول على 750 – 780 كغ من حمض البكريك والذي يؤلف حوالي 85٪ من المردود النظري . تتم عمليات الغسل والتجفيف ... إلخ على النحو الذي ذكرنا أعلاه . وهناك رسم توضيحي لتحضير حمض البكريك من كلورو البنزين موجود في الشكل 123 .

بعد Lebedev ، وحسب رأي نفس العالم فإن استهلاك هذه المادة من أجل تحضير 100 كغ من حمض البكريك هي : البنزين كتغذية بالخام .

الأوليوم 20 ٪	2600 كغ
حمض النتريك 76 ٪	1320 كغ
البنزين	610 كغ
كربونات الصوديوم	31 كغ
الكلورين	540 كغ
هيدروكسيد الصوديوم 85 ٪	680 كغ

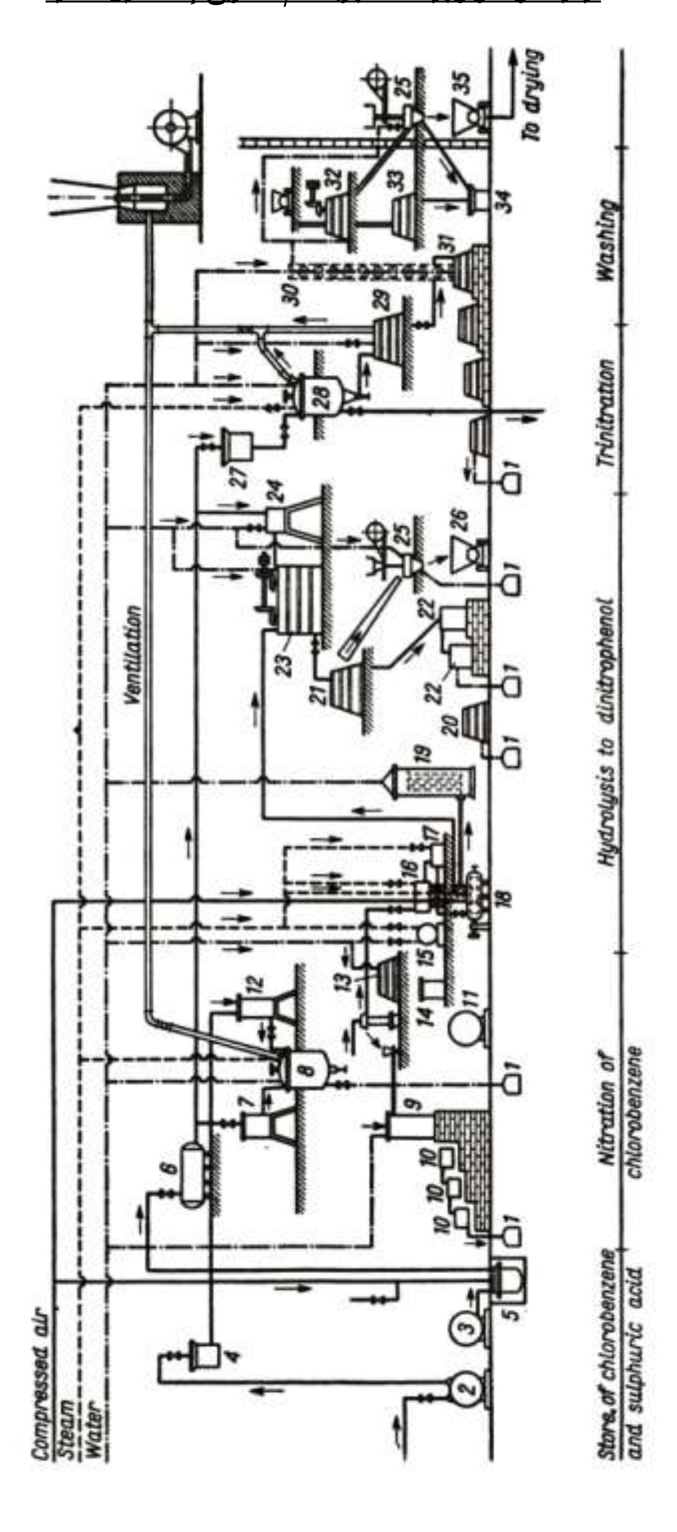
الأوليوم من أجل تجفيف الكلورين95 كغ .

ثاني نترو فينول كتغذية بالخام :

ثاني نترو فينول	1000 كغ
الأوليوم 20٪	950 كغ
حمض النتريك (86 ٪)	475 كغ
الحمض المنهك	2370 كغ

مخطط بوحدة إنتاج حمض البكريك من كلورو البنزين (Lebedev) :

1 – مصرف . 2 – صهريج تخزين لكلورو البنزين . 3 – صهريج تخزين لحمض الكبريت . 4 – صهريج متوسط لكلورو البنزين . 5 – ضاغط بيضوي 6 – صهريج متوسط لحمض الكبريت . 7 – صهريج قياس لحمض الكبريت . 8 – جهاز نيترة . 9 – صهريج تخفيف . 10 – متاهات من أجل ترسيب كلورو نترو البنزين . 11 – صهريج من أجل الصودا الكاوية . 12 – صهريج قياس لكلورو البنزين . 13 – حوض من أجل غسل كلورو ثاني نترو البنزين . 14 – صهريج قياس للصودا الكاوية . 15 – صهريج للماء الساخن . 16 – صهريج لكلورو نترو البنزين . 17 – صهريج قياس لكلورو ثاني نترو البنزين . 18 – مفاعلات من أجل حلمهة كلورو ثاني نترو البنزين . 19 – مكثف . 20 مرشح لثاني نترو فينول من المتاهة . 21 – مرشح من أجل ثاني نترو فينول . 22 – متاهة من أجل ترسيب ثاني نترو فينول . 23 – جهاز تعديل . 24 – صهريج تخفيف . 25 – طارد مركزي . 26 – عربة بثاني نترو فينول . 27 – صهريج قياس لحمض الكبريت . 28 – جهاز نيترة . 29 – مرشح . 30 – رافعة . 31 – مصافي (مصارف) للحمض . 32 – جامع لماء الغسل . 35 – عربة بحمض البكريك .


Compressed air
Steam
Water
Ventilation
Store of chlorobenzene and sulphuric acid
Nitration of chlorobenzene
Hydrolysis to dinitrophenol
Trinitration
Washing
To drying

رابعاً . طرق نيترة البنزين بوجود أملاح الزئبق :

خلال الحرب العالمية الاولى ، جرت محاولات عديدة لتطبيق طرق Wolffenstein و Böters't على مستوى صناعي والخاصة بنيترة البنزين بوجود أملاح الزئبق . وقد طور vignon الطريقة التي يستحصل فيها على ثاني وثلاثي نتروفينول بنسبة 60:40 بمردود يصل إلى 85 ٪ . إن مزيجاً محضراً بهذه الطريقة قد يستخدم مباشرة من أجل ملئ الطلقات . إلا أن هذه الطريقة لم تستخدم على نطاق صناعي وذلك بسبب الكميات الكبيرة من الزئبق واللازمة من أجل التحضير والتي تتجاوز حوالي 10 ٪ من البنزين المستخدم .

إن استرداد الزئبق لا يكون بذي أهمية لأن تركيزه في الحمض المنهك وفي الغسيل كان منخفضاً جداً . وقد توصل vignon إلى نتيجة مفادها أنه لا يجب تجاوز حداً معيناً لدرجة الحرارة وإلا فإن تفاعلات الأكسدة سوف تسيطر وتسود. بالإضافة ، إلى ذلك فقد وجد أنه بالرغم من وجود زيادة بين البنزين مؤدية إلى مردود متزايد ، فإنها في الوقت ذاته تفضل تشكل ثاني نترو الفينول . والنيترة حسب طريقة vingon وعلى مستوى شبه تجاري تتم حسب التالي :

تذاب 2.5 جزء من نترات الزئبق في 100 جزء من 52 ٪ من حمض النتريك ويمزج المحلول مع 50 جزء من البنزين . يتم التوصل بالمزيج إلى درجة الحرارة 75 – 80 °م ويحتفظ بها عند هذه الدرجة لمدة 5 – 7 ساعات وبعد ذلك يبرد ، وتفصل الطبقة من البنزين الحاوية على نترو البنزين ونترو فينول بواسطة الصفق . يقطر البنزين ويطرح نترو البنزين بواسطة التقطير البخاري . تؤلف البقية 1256 جزء وهي تحتوي على ثاني نترو فينول 52٪ حمض البكريك 48 ٪ .

وقد أكد علماء آخرون أن المردود المستحصل عليه لا يتجاوز 140 جزء من البنزين ، ويلوث المنتج د بكرات الزئبقي . كما حاول Brodersa تطوير طريقة أخرى للإنتاج التجاري بواسطة إمرار أبخرة البنزين عبر حض النتريك الحاوي على

نترات الزئبقي . إلا أنه لم ينجح في الحصول على مردود أعلى من 20 ٪ والمحسوب بالاعتماد على البنزين المستخدم .

خلال الحرب العالمية الأولى ، أكل Wright وأتباعه الفحوصات والدراسات عن هذه الطريقة على مستوى مخبري واسع ، وطور طريقة باستخدام 1250 مل من البنزين من أجل دورة واحدة . يتم التفاعل . في الدرجة 65ْم بـ 50 ٪ من حمض النتريك الحاوي على وسيط مذاب مؤلف من : 0.28 غرام ذرة من Al

0.015 غرام ذرة من Mn

0.0005 غرام ذرة من Al

والمحسوبة على أساس 100 غ من البنزين . إن المردود المستحصل عليه قد بلغ 150 غ من حمض البكريك من 100 غ من البنزين أي بنسبة 50 ٪ من المردود النظري . يصل الاستهلاك من حمض النتريك إلى 140 – 160غ (محسوبة على أساس HNO_3) يتشكل ثاني نترو البنزين وثلاثي نترو البنزين كمنتجات ثانوية .

وقد اقترح Wright مبدأ استرداد أكاسيد النتروجين المتولدة في أثناء التفاعل وإعادة تدوير الحمض المنهك وذلك للاستفادة من الوسيط الذي تحتوه . والنتائج التي توصل إليها لم تختلف كثيراً عن نتائج الدراسات المبكرة التي جرت من حيث المبدأ والطريقة مثل غيرها من الطرق المبكرة لم تجد طريقها إلى التطبيق الصناعي .

الفصل الخامس عشر

مشتقات النترو الأخرى للفينولات

أولاً . نظائر حمض البكريك

بعيداً عن حمض البكريك ، هناك ثلاثي نترو الفينول β و Y غير المتماثلة وهي :

OH, NO_2, NO_2, O_2N — OH, O_2N, NO_2, NO_2, NO_2

β Y

قد يستحصل على النظير β أو 2،4،5 ثلاثي نترو فينول (بدرجة انصهار 96ْم) بواسطة نيترة 3،4 ثاني نترو فينول و يستحصل على النظير Y أو 2،3،6 ثلاثي نترو فينول (بدرجة انصهار 118) بواسطة نيترة 2،3 ثاني نترو فينول . وذلك لأنها لا تتشكل خلالا عملية نيترة الفينول وهي غير موجودة في حمض البكريك وليس بذات أهمية عملية .

آ . حمض آيزو بكريك :

وجد كل من Nietzki و Dietschy أن المنتج الذي حصلوا عليه بواسطة مفاعلة محلول كحولي من KOH مع "ثلاثي نترو فينيل هيدروكسيل أمين" والذي ثبت بعد ذلك أنه ثلاثي نترو الأنيلين وكما أوضح Borsche في دراساته أنه كان ملح البوتاسيوم لحمض آيزو بكريك :

$$C_6H_2(NH_2)(NO_2)_3 \xrightarrow{KOH} C_6H_2(OK)(NO_2)_3 \longrightarrow C_6H_2(OH)(NO_2)_3 \quad (I)$$

+ كحول

إن درجة انصهار الأخير تكون قريبة من درجة انصهار حمض البكريك (117° – 118°م) إلا أن ميزات ملحة من البوتاسيوم (مثل الذوبانية) تختلف عن خواص بكرات البوتاسيوم . وقد اختبر دراسات العلماء المذكورين سابقاً العالم Desvergen الذي وجد أن درجة الانصهار "لحمض آيزو بكريك" هي 119.7°م بالإضافة إلى أنه كان قادراً على ملاحظة أن كلوريد البكريك عند الغلي مع الماء الكحول أو البيريدين يعطي كمية محدودة من حمض آيزو بكريك وذلك حسب المعادلة التالية :

$$C_6H_2Cl(NO_2)_3 \xrightarrow{CH_3OH} C_6H_2(OH)(NO_2)_3 + CH_3Cl \quad (2)$$

والدليل على وجود حمض آيزو بكريك ليس مقنعاً .

ثانياً . أملاح حمض البكريك :

إن الأملاح المعدنية لحمض البكريك قد تتشكل بواسطة مفعول وتأثير حمض البكريك على المعادن ، أكاسيدها أو الكربونيت وفي حالات معينة على أملاحها الأخرى . وهي عبارة عن مواد بلورية ، حساسة جداً للاحتكاك والارتطام والحرارة أكثر من حمض البكريك نفسه . وبسبب حساسيتها العالية للمنبهات ، فإن الميزات الانفجارية للبكرات كانت معروفة منذ زمن طويل قبل معرفة الميزات الانفجارية لحمض البكريك .

تتشكل البكرات بواسطة الترسب من المحاليل المائية الحاوية على ماء البلورة والذي قد يزيل حساسيتهم ، فمثلاً لا يُظهر Decahydrate بكرات الحديديك حساسية للارتطام والاحتكاك ولا يمكن أن يشتعل عند النحاس المباشر مع اللهب، بينما يكون المركب اللامائي وبشكل استثنائي حساساً لهذه لمنبهات .

إن ميزات البكرات قدر درسها العديد من العلماء من أمثال : Cheltsove و Tucholski Turek و Krauz Kast Phillips و Silberrad أو Will T.Urbanski و Slón . حدد Tucholski درجات حرارة التميؤ لهيدرات ملح حمض البكريك ، درجات انصهارها ، درجات حرارة البدء ودرجات حرارة استمرار الانفجار . كما حدد T.Urbanski و Slón حساسيتها للارتطام واللهب . والنتائج التي حصل عليها العلماء المذكورين أعلاه مجدولة في الجدول 119 . وكل البكرات وخاصة بكرات الرصاص ، الباريوم ، الكالسيوم ، الحديد والنيكل يجب أن تعتبر غير مرغوب فيها بشكل عالي في حمض البكريك . وتشكل هذه البكرات ، عدداً كبيراً من الحوادث ، ومن بينها هناك فقط بكرات البوتاسيوم التي وجدت تطبيقات صناعية وعملية ، أي أنها لم تعد تستخدم في الوقت الحاضر في بعض المتفجرات العالية والتراكيب الدافعة . وفي هذه الأيام ، هناك فقط البكرات المستخدمة كمواد متفجرة ومن أجل أغراض عسكرية وهي بكرات الأمونيوم والرصاص ، والأخيرة هي المادة الانفجارية البدئية .

آ . بكرات الأمونيوم :

هناك صيغتين لبكرات الأمونيوم وهما : الصيغة الصفراء والصيغة الحمراء. وقد لفت Cahours الانتباه إلى هذه الحقيقة في عام 1849 . وقد درس العديد من العلماء ومنهم : Anselmino ، Stepanov مشكلة وجود صيغتين ملونتين مختلفتين للمركب . ويشرح Dehn و Ball الرأي الذي يقول : أن صيغتي بكرات الأمونيوم كما يقترحها Hantzsch هي عبارة عن نظائر كرومو ، وبأن صيغة الفينول يجب أن تعزى للتعديل الأصفر ، بينما اللون

TABLE 119

PROPERTIES OF PICRIC ACID SALTS AND THEIR HYDRATES

According to Tucholski [9]					According to T. Urbański and Słoń [10]		
Picrate	Content of water of crystallization	Temperature of dehydration to the next lower hydrate °C	Melting point °C	Initiation temperature °C	Sensitiveness to impact (10% explosion) 2 kg	Sensitiveness to impact (10% explosion) 10 kg	Sensitiveness to flame (number of swings*)
Na	1 H_2O	154					
	anhydrous	—	270	313		19 cm	18
Mg	9 H_2O	59					
	6 H_2O	82					
	4 H_2O	125					
	2 H_2O	208					
	anhydrous	—	—	368		no explosion	9
Al	16 H_2O	58					
	13 H_2O						
	3 H_2O	156					
	anhydrous		—	390–395			71
K	anhydrous	—	250	331	21 cm	no explosion	10.5
Ca	8 H_2O	74					
	6 H_2O	97					
	5 H_2O	122					
	1 H_2O	228.5			8 cm		10
	anhydrous	—	316	323			
Cr	2 H_2O	74					
	anhydrous	—	275.5	296.5	28 cm		53.5
Mn	8 H_2O	68.5					
	3 H_2O	130					
	anhydrous	—	—	289		60 cm	14.5
Fe II	8 H_2O	75					
	4 H_2O	97					
	anhydrous	—	275.5	296.5			
Fe III	10 H_2O	72.5					
	1 H_2O	100					
	anhydrous	—	155	247	40 cm		1
Co	8 H_2O	40					
	6 H_2O	78					
	2 H_2O	168					
	anhydrous	—	226	327.5			
Ni	6 H_2O	35.5					
	5 H_2O	48					
	4 H_2O	94.5					
	1 H_2O	173.5					
	anhydrous	—	240–254	348		40 cm	5.5

* Nitrocellulose ignites from 1 swing, gunpowder from 8 swings.

TABLE 119 (continued)

According to Tucholski [9]					According to T. Urbański and Słoń [10]		
Picrate	Content of water of crystallization	Temperature of dehydration to the next lower hydrate °C	Melting point °C	Initiation temperature °C	Sensitiveness to impact (10% explosion) 2 kg	Sensitiveness to impact (10% explosion) 10 kg	Sensitiveness to flame (number of swings*)
Cu	11 H_2O	30					
	8 H_2O	35					
	5 H_2O	72					
	3 H_2O	120.5					
	anhydrous	—	—	290	30 cm		16
Zn	10 H_2O	51					
	8 H_2O	54.5					
	6 H_2O	101					
	2 H_2O	151					
	anhydrous	—	—	303		no explosion	35
Sr	5 H_2O	87					
	1 H_2O	216			17 cm		
	anhydrous	—	290	341			
Ag	anhydrous	—	296	332			
Cd	7 H_2O	44					
	4 H_2O	69					
	1 H_2O	144					
	anhydrous	—	—	328			
Ba	6 H_2O	46.5					
	5 H_2O	63					
	2 H_2O	86					
	1 H_2O	195			2.5 cm		4
	anhydrous	—	200	332			
Hg	4 H_2O	65					
	3 H_2O	*ca.* 103					
	1 H_2O	*ca.* 144	*ca.* 290	333			
Tl	anhydrous	—	—	301			
Pb	1 H_2O	130					
	anhydrous	—			2 cm		10

* Nitrocellulose ignites from 1 swing, gunpowder from 8 swings.

الأحمر يكون عبارة عن صيغة auinonoid . وقد وجد Hale أن لون بكرات الأمونيوم كان أغمق (أكثر احمراراً) وذلك كلما كان تركيز الأمونيا المستخدمة من أجل تعديل حمض البكريك أكبر . وبالتسخين إلى الدرجة 150°م تتغير الصيغة الحمراء إلى صيغة صفراء .

وقد وجد T.Urbanski و Hackel و Galas أن درجة الـ PH المحلول التي تم بها تعديل حمض البكريك كانت المسؤولة عن لون بلورات بكرات الامونيوم وكلما كانت درجة الـ PH عالية كلما تشكلت البلورات الحمراء بسهولة وبتعديل حمض البكريك بمحلول كربونات الأمونيوم ، دائماً كان يحصل العلماء على منتج أصفر اللون بينما باستخدام 25 ٪ من محلول الأمونيا من أجل التعديل ، حصلوا على منتج بلون أحمر وقد وجد أن كلتا الصيغتين لها أوزان نوعية متساوية وهي 1.6715 بينما تختلف فيما بينها في كثافات تحميلها عندما تضغط . وفي الضغوط المنخفضة ، كانت كثافات التحميل للصيغة الحمراء أعلى بقليل . وفي الضغوط العالية لوحظ أن للصيغة الصفراء كثافة أعلى (الجدول 120) .

هذا الاختلاف في قيم الكثافة يجب أن يعزى إلى الميزات الفيزيائية للبلورات . ففي الضغوط المنخفضة يمكن تعبئة بلورات الصيغة الحمراء ، وذلك بسبب شكلها الخاص ، بسهولة في مساحة معطاة وفي الضغوط العالية تلعب القوة الميكانيكية المتدنية للبلورات الصفراء دوراً ، أي لكونها مفككة ومجزأة لذا يمكن لها أن تملأ المساحة والفراغ بسهولة .

TABLE 120

DENSITY OF AMMONIUM PICRATE FORMS

Pressure, kg/cm²	Density, g/cm³	
	yellow form	red form
0 (loose)	0.897	1.045
110	1.244	1.299
330	1.396	1.392
660	1.490	1.490
1100	1.553	1.529
1540	1.593	1.562
1910	1.596	1.569
2540	1.616	1.582

وقد وجد العلماء المذكورين أعلاه في دراسة مفصلة حول الميزات الانفجارية لصيغتي بكرات الأمونيوم أنه لا يوجد اختلاف وتباين في القوة الانفجارية . إلا أن الصيغة الحمراء يكون تفجيرها أصعب بقليل ولهذه الخاصية أو الميزة يعزى

الاختلاف في الأرقام المستحصل عليها في أثناء تحديد ميزات الانفجارية . ونورد هنا أهم المبادئ التي حصل عليها T.Urbanski و Hackel و Galas :

الحساسية للارتطام : 10 ٪ من الانفجارات من 10 كغ كوزن يسقط من ارتفاع 20 Ca سم وهذا ينطبق مع نتائج Kast .

الحساسية للهب : تشتعل بكرات الأمونيوم الصفراء بعد 8 حركات تأرجح ، والصيغة الحمراء تشتعل بعد 12.5 حركة تأرجح .

درجة حرارة البدء (20 دقيقة 257 – 259 ْم)

الضغط النوعي (تجريبياً) 7200 م .

التمدد في اختبار كتلة الرصاص 330 – 335 سم^3 .

TABLE 121

DETONATION RATE OF AMMONIUM PICRATE (BOTH FORMS) AT VARIOUS DENSITIES (IN A STEEL PIPE 35/42 mm)

Density, g/cm³	Detonation rate, m/sec	
	yellow form	red form
0.86	4380	—
1.11	—	5155
1.34	5835	—
1.35	—	5835
1.49	6950	—
1.50	—	6960
1.55	6995	—
1.56	—	6995
1.58	—	6200
1.60	6030	—

وعند أعلى معدلات الانفجار وضمن الشروط المذكورة أعلاه ، يؤخذ بالرقم 7000 م / ثانية من أجل كلتا الصيغتين وهكذا يجب اعتبار بكرات الأمونيوم مادة انفجارية أكثر قوة إلى حد ما من TNT . والميزات الحرارة الكيماوية لبكرات الأمونيوم قد درسها العديد من العلماء (ليس هناك من إشارة للون المادة المختبرة) وقد حدد Sarrau و Vieille درجة حرارة احتراقه وذكر أنها تتراوح من 693.2 إلى 708 كالوري / مول .

كما حدد T.Urbanski و Soroka درجات احتراق كلا الصيغتين ومن هذه الدرجات حسبوا درجات حرارة تشكلها : حرارة الاحتراق (AHR-) حرارة التشكل (-AHF)

الصيغة الصفراء 687.3 كالوري / مول 83.7 كالوري / مول

الصيغة الحمراء 677.3 كالوري / مول 93.7 كالوري / مول

من هنا نرى أن الحرارة المحسوبة لانفجار الصيغة الحمراء تكون إلى حد ما أقل من حرارة انفجار الصيغة الصفراء . وهذه النتائج لا تتوافق مع بيانات ومعطيات Hale . فقد أكد أن تجزئة (تشظية) طلقات (3 إنش) قد يشير إلى القدرة الانفجارية العالية لبكرات الأمونيوم الحمراء والقدرات المتساوية لكلا الصيغتين للانفجار تحت تأثير الصاعق (المفجر) .

استخدمت بكرات الأمونيوم تحت اسم المادة الانفجارية D لأول مرة في الولايات المتحدة الأمريكية في عام 1901 . وقد كان Dunne هو أول من اقتراح استخدامها كمادة انفجارية عالية من أجل ملئ الطلقات . وخلال الحربين العالميتين ، تم ملئ طلقات خرق المدرعات للأسطول الأمريكي بهذه المادة المتفجرة . ويعتقد أن بكرات الأمونيوم تكون أقل حساسية للارتطام والاحتكاك من TNT ، ولهذا السبب تم استخدامها . إلا أن الدراسات التي أجراها T.Urbanski وأتباعه لم تؤكد وجهة النظر هذه ، بالإضافة إلى ذلك ، فقد شرحوا أن بكرات الأمونيوم وخاصة ذو الصيغة الصفراء كان من السهل اشتعاله عندما يكون في تماس مع اللهب .

ب . بكرات الكوانيدين :

يستحصل على بكرات الفواندين بمفاعلة محلول مائي دافئ من بكرات الامونيوم ومحلول مائي من نترات الفواندين فيتشكل ناتج ترسيب بلوري أصفر اللون من بكرات الفواندين (بدرجة انصهار 319°م مع التفكك) تم اقتراح بكرات الفواندين كمادة انفجارية عالية في الولايات المتحدة الأمريكية وذلك بسبب حساسيتها المنخفضة بشكل استثنائي للارتطام والاحتكاك .

ج . الخطر الناتج عن البكرات :

إن كان حمض البكريك خالياً من البكرات فإن احتراقه ، حتى وإن كان بكميات كبيرة لا يشكل أي خطر عند انفجاره . والحريق الذي شب في الولايات المتحدة الأمريكية عندما احترق 100 طن من حمض البكريك معروف جداً . بدأ الحريق بشكل طفيف نسبياً ، على الرغم من أن صفارة الإنذار قد سمعت ، ولوحظت انفجارات ضئيلة عندما سقطت أجزاء من السقف على الكتلة المحترقة مؤدية إلى انفجار من تفجر عنيف للغازات المصهورة . إلا أنه لو كانت موجودة ، فإن مثل هذا الحريق سوف ينتهي بانفجار عنيف ولكن حسب رأي Sapozhnikov ، فإنه يكفي أن يكون حمض البكريك المصهور في تماس مع المعدن ليخلق شروطاً مفضلة لتشكل البكرات . وقد حدث انفجار عنيف لحمض البكريك في مصنع مانشيستر في 1887 وعُزي سبب الحريق إلى تشكل البكرات . فقد انساب وجرى حمض البكريك المصهور والمحترق باتجاه الأسفل على الليثوبون (صبغ أبيض جيد للوقاية) مشكلاً بكرات الرصاص والتي سببت بالتالي الحريق . والأخير كونه البادئ انفجر وسبب انفجار حمض البكريك .

بالإضافة إلى ذلك يجب أن نذكر الحريق الذي تلاه انفجار في Huddersfield في عام 1900 وقد كان سببه انفجار بكرات الحديد حيث تشكلت بكرات الحديد على سطح الأنابيب البخارية الموجودة في مجفف حمض البكريك فاشتعلت عندما قام عامل غير مدرك لعواقب الأمور بضرب واحد من الأنابيب بمطرقة فانتشر اللهب على طول الأنبوب واشتعل حمض البكريك الجاف . وفي مصنع فرنسي حدث هز وأخدود في حمض البكريك على طول عرض السكة الحديدية . وبما أن التربة التي تحتها كانت كاسية ، فقد اشتعلت بكرات الكالسيوم المتشكلة والتي جففت في الصيف بواسطة الاحتكاك أو حدوث ضربة ما ، ناشرة ألهبة النيران فوق الأجزاء من المعمل المميزة والمعلّمة بحزوز بكرات الكالسيوم .

ثالثاً . مشتقات الفينول الرباعية والخماسية النيترو :

آ . رباعي نيترو فينول :

يُستحصل كل من : Nietzki و Burck Hardt على هذا المركب من : di quinoyl tri oxime (بدرجة انصهار 140 ْم) والذي يتواجد على شكل صيغتين متناظرتين : (a I و b I) والتي قد تحضر بواسطة مفاعلة هيدروكسيل الأمين مع di nitro soresorcinol .

(a I)

(b I)

يتشكل رباعي نترو الفينول بواسطة مفعول 50 ٪ من حمض النتريك وتتبع بـ 63 ٪ من الحمض على ثاني كوينويل ثلاثي الأوكسيم في درجة حرارة أقل من درجة حرارة الغرفة . وبتعديل المحلول ، يترسب ملح البوتاسيوم الذواب بشكل طفيف والذي يتحول بدوره نتيجة التفكك المضاعف إلى ملح باريوم أقل ذوبانية . ومن الأخير بواسطة تأثير الكمية المحسوبة من حض الكبريت ، قد يتشكل رباعي نترو فينول الحر . وقد حضر Blanksmd منتجاً ذو نقاوة أكثر من نقاوة المنتج

من قبل Nietzki وذلك بواسطة نيترة نترو فينول بمزيج من حمض النتريك (الوزن النوعي 1.52) وحمض الكبريت المركز وكما أُوضح فيما بعد (vanlennep) فإن المنتج ، إذا كان ذو نقاوة عالية ، فإنه يظهر استقرارية عالية اتجاه التسخين . وهو ينفجر في الدرجة 245 – 251ْم بينما إذا تلوث فإنه يتفكك بعد أن تصل درجة حرارة انصهاره إلى 140ْم .

إن مجموعة نترو في لموقع (3) في رباعي نترو الفينول تكون نشيطة جداً وعند الغلي مع الماء يعطي المركب ثلاثي نترو ريسورسينول . ويشكل مع كحول الميثيل إيثر أحادي الميثيل ثلاثي نترو ريسورسينول ومع محلول الأمونيا الكحولي ، يعطي رباعي نترو الفينول ، أمينو ثلاثي نترو فينول . يكون رباعي نترو فينول أكثر حساسية للارتطام من الـ tetryl .

ب . خماسي نترو الفينول :

OH

O_2N — — NO_2

O_2N — — NO_2

NO_2

حصل Blanksma على خماسي نترو الفينول (بدرجة انصهار 195ْم) وقد قام بنيترة 3،5 ثاني نترو فينول بمزيج لامائي من حمض النتريك وحمض الكبريت . يترسب المنتج ، وقد تتم بلورته فيما بعد من الكلوروفورم . إن كل من مجموعات النترو " ميتا " تكون نشيطتان . ومع الماء يعطي خماسي نترو فينول ، ثلاثي نترو فلورو جلوسينول ، ومع محاليل الأمونيا الكحولية ، يعطي ثاني أمينو ثاني نترو فينول .

رابعاً . مشتقات النترو للكريزول :

من بين المركبات كريزول النظيرية وهي : أورثو ميتا وبارا ، هناك فقط ميتا كريزول الذي يمكن استخدامه كمادة بدء من أجل تقديم مجموعات النترو الثلاثة

أي في مواقع 2،4،6 . إن كريزول أورثو و P يمكن أن تكل أنظمة مجموعة نترو مستقرة وذلك فقط عندما لا تقدم أكثر من مجموعتي نترو . وضمن شروط نيترة mcreso إلى مشتقاته من ثاني النترو ، تتم أكسدة النظائر *O* و*P* إلى حمض أوكساليك . و cresol من أجل النيترة ، يجب أن يحتوي على نسبة عالية من النظير *m* وعادة يحتوي meta cresol التجاري على حوالي 60 ٪ من النظير *m* و 40 ٪ من *p*-cresol . كما أن تحضير مادة خام أكثر كلفة وحاوية على 90 ٪ من m-cresol يعتبر أمراً ممكناً . ومن الواضح أن المردود من trinitro-*m*-cresd سوف يتوافق مع محتوى *m*-cresd في منتج البدائية . إن وجود مجموعة الميثيل في الحلقة يسهل تقديم مجموعات النترو . ولهذا السبب تتم نيترة *m*-cresol بسهولة أكبر من نيترة الفينول . ومن جهة أخرى ، تقوي وتعزز مجموعة الميثيل عمليات الأكسدة . وهذا يفسر المردود المتدني من ثلاثي نترو كريزول المستحصل عليه ، مقارنة مع المردود من حمض البكريك . مثل حمض البكريك فإن لثلاثي نترو كريزول مساوئ منها : سهول تشكيل أملاح معدنية تكون حساسة للارتطام . وكل هذه العوامل قد قللن من التطبيق العملي لثلاثي نترو كريزول . وقد كانت فرنسا وحدها من استخدمه تحت اسم "cresilite" وفي خلطات مع مركبات نترو أخرى من أجل خفض درجات انصهارها . ومن بين مشتقات النترو لـ cresol ، هناك : *m*-cresol (بدرجة انصهار 86.5 ْم) .

والذي يعتبر ذو أهمية عملية ، على الرغم من عدم كونه مادة متفجرة إلا أنه يستخدم كمبيد للأعشاب .

آ . 2،4،6 ثلاثي نترو ميتا كريزول :

OH

O_2N — — NO_2

— CH_3

NO_2

خواصه الفيزيائية :

يكون 2،4،6 ثلاثي نترو ميتا كريزول (بدرجة انصهار 107 – 107.5 ْم) أقل ذوبانية في الماء من حمض البكريك ، ومع 100غ من الماء تدخل الكميات التالية إلى المحلول : في الدرجة 6 ْم 0.15 غ

في الدرجة 15 ْم 0.2 غ

في الدرجة 100 ْم 1.83 غ

يذيب البنزين 2،4،6 ثلاثي نترو ميتا كريزول بسهول أكبر مما يفعل حمض البكريك : في الدرجة 6 ْم 9.2 غ

في الدرجة 15 ْم 13 غ

يكون المركب ذواباً بسهولة في الكحول ، الإيثر والأستون . وقد ينفصل ثلاثي نترو ميتا كريزول عن حمض البكريك على شكل ملح بوتاسيوم مستفيداً من الاختلاف في ذوبانية أملاح البوتاسيوم لكلا المركبين وذلك كما هو مبين أدناه :

	غرامات من الملح في 100 مل من الماء		
	في الدرجة 6 ْم	في الدرجة 15 ْم	في الدرجة 100 ْ
بكرات البوتاسيوم	3,3	0.45	14.55
Potassium trinitrocresate	1.4	3.4	فوق 50

ومن جهة أخرى يكون من الصعب إذابة trinitrocresolates ذات القواعد العضوية أكثر من البكرات المماثلة . وقابليات الذوبان في 100 مل من الماء

لبكرات البيريدين و trinitro cresolates البيريديين معطاة أدناه من أجل المقارنة :

	في الدرجة 20 ْم	في الدرجة 100 ْم
بكرات البيريدين	0.36	12.6
البيريدين Trinitro cresolates	0.12	1.5

ويبلغ الوزن النوعي لـ trinitro-m-credol 1.64 . وتحت ضغط 1500 كغ / سم^2 ، يمكن الحصول على الوزن النوعي 1.55 وتحت ضغط 2900 كغ / سم^2 يستحصل على الوزن النوعي 1.63 .

خواصه الكيميائية :

يشكل 2،4،6 Trinitro-*m*-cresol مركبات إضافة مع الهيدروكربونات العطرية بنسبة جزيئية 1:1 .

	درجة الانصهار	
مع النفتالين	124,5 ْم	Sapozhnikov
مع أسينافثالين	118 ْم	Jefremove
مع فينانثرسين	113 ْم	Jefremove
مع الفلورين	1.7 ْم	Jefremove
مع الريتينين	118 ْم	Jefremove

وعلى كل حال تكون ميزات trinitro-*m* cresol مشابهة الميزات حمض البكريك . وتختلف ميزات trinitrocresolates بشكل طفيف من ميزات البكرات ، مثل أملاحها من الرصاص . وقد استخدم trinitrocesolates إلى حد ما في النمسا كمادة انفجارية في ملئ الطلقات .

خواصه الثرمو كيميائية وخواصه الانفجارية :

عندما يسخن trinitro -*m* cresol فإنه يتفكك عند الدرجة 200ْ وعند الدرجة 275ْم ينفجر . وحساسيته للارتطام تكون مماثلة لحساسية حمض البكريك ، إلا أن قدرته على التفجير تكون ضئيلة . وهكذا فعندما يضغط إلى كثافة 1.63 ، فإنه يستلزم صاعق قوي (على الأقل 2 غ من فلمنات الزئبق) يمكن تفجير حمض البكريك ذو الكثافة نفسها بـ 0.6 غ من نفس المبخر .

والأرقام التالية توضح الميزات الانفجارية لـ trintro -*m*- cresol والتي قدمها Kast :

حرارة الانفجار	935 كالوري / كغ
حجم الغازات V_o	675 لتر / كغ
درجة حرارة الانفجار	2700ْم
الحد الأعظمي للانفجار	6850 م / ثانية .
الضغط النوعي	7595 م
التمدد في كتلة الرصاص	275 م^3 (90 ٪ من التمدد الذي يعطيه حمض البكريك

إن حرارة التشكل لـ trinitro-*m*-cresol (AHF – 1 هي + 54.1 كالوري / مول حسب رأي koehler .

ب . تصنيع trinitro-*m*-cresol :

على المستوى الصناعي ، يحضر trinitro-m-cresol بواسطة نيترة cresol . وعملية التصنيع تكون مشابهة لعلمية تصنيع حمض البكريك . وهي تتألف من مرحلتين : السلفنة والنيترة . إلا أنه وبسبب تعرضها للاكسدة فإن مردودها لا يتجاوز 150 – 160 جزء من 100 جزء من الميتا كريزول النقي أي بحد أعظمي يصل إلى 67 – 73 ٪ من المردود النظري .

ومن أجل 100 جزء من الميتا كريزول والحاوي فقط على 60 ٪ من النظير ميتا (والباقي هو *p*-cresol فيمكن الحصول على 100 جزء من trinitro-*m*

cresol ولكن ليس أكثر من ذلك . وتتم أكسدة *p*-cresol بشكل كامل إلى حمض أوكساليك الذي يتبلور بعد ذلك من الحمض المنهك .

وقد ثبت أن عزل الميتا كريزول النقي يكلف كثيراً وذلك بسبب درجات غليان النظائر *m* و *p* تكون قريبة جداً من بعضها البعض :

	درجة الغليان	درجة الانصهار
m cresol	201 ْم	11 − 12 ْم
p cresol	202 ْم	36 ْم
o cresol	185 ْم	31 ْم

وقد جرت تجارب واختبارات عديدة من أجل فصل *m* و *p* cresol بواسطة السلفنة ، وذلك لكون الميتا كريزول المسلفن هو مادة سائلة بينما *p*-cresol المسلفن هو مادة بلورية . يفصل كلا النظيرين بواسطة الطرد المركزي إلا أن نقاوة المنتج المستحصل عليها لم تكن مقنعة وكافية تماماً وبهذا فلن تكون العملية اقتصادية . وبغياب أي معيار آخر ، فإن كل عينة من كل عجنة (دفعة) الميتا كريزول والواجب نترجتها تُعرض لاختبار نيترة مخبري . وعملية نيترة cresol تكون مشابهة لعملية نيترة الفينول . وفي فرنسا حيث كان المردود من cresikite هو الأعلى ، فقد استخدمت أجهزة نيترة متحركة ومبنية من الحجر الخزفي وتكون على شكل جرة (tourills) أو أجهزة نيترة من نموذج ثابت والمذكورة سابقاً . تتم نيترة الميتا كريزول في أجهزة نيترة ثابتة حسب التالي :

يشحن جهاز النيترة بـ1860 كغ من 52 ٪ من حمض النتريك وتتبع بـ sulpho cresol في معدل عالي نسبياً (والمستحصل عليه بواسطة سلفنة 200 كغ من الميتا كريزول التجاري بـ 600 كغ من حمض الكبريت وبوزن نوعي 1.84 وذلك كما ذكرنا أعلاه في تصنيع حمض البكريك) .

وبعد أن يحتفظ بدرجة الحرارة في جهاز النيترة في الدرجة 45 ْم (والذي يتطلب 45 دقيقة من الزمن) . يتوقف تدفق وجريان sulpho cresol . ترتفع درجة الحرارة بشكل عفوي وتلقائي إلى الدرجة 85 ْم ويدخل sulpho cresol

ثانية بنسبة معينة وذلك من أجل تقديم كامل الكمية في غضون 2 ساعة وليس أكثر . وباتجاه نهاية العملية تصل درجة الحرارة إلى 100 – 103°م ويسمح لمزيج التفاعل أن يبقى في حالة راحة لمدة نصف ساعة بعد ذلك ينفخ هواء مضغوط بلطف لفترة 20 دقيقة تقريباً. وبهذا يمكن لدرجة الحرارة أن تنخفض إلى 90°م . وهناك هبوط آخر من درجة الحرارة إلى الدرجة 70°م وذلك بواسطة نفخ الهواء بقوة لمدة ساعة واحدة . في هذه المرحلة من العملية يبدأ تحبب cresilite وذلك بالاعتماد على معدل التبريد على كثافة الهواء المنفوخ . بعد أن تتم عملية التحبب ، يسمح لمحتويات جهاز النيترة أن تبقى في حالة لمدة 12 – 15 ساعة بعد ذلك وبدون أي تخيف يسحب الحمض المنهك بواسطة ممص حمض من الألمنيوم ، يمرر الحمض المنهك عبر مرشح من الاسبستوس ليحتجز أي حبيبات من الـ cresilite . والمنتج المستحصل عليه يكون على شكل حبيبات بنية اللون مائلة للأصفر وبدرجة انصهار 103°م .

خامساً . مشتقات النترو لأريل فينول :

آ . مشتقات النترو 3 – هيدروكسي ثنائي فينيل :

قام Colbert ، Fox و Matuszak بنيترة 3– هيدروكسي ثنائي فينيل وحصلوا على عدد من مشتقاته النيترو .

OH, NO_2, O_2N, C_6H_5

سادساً . مشتقات النيترو للفينولات عديدة الهيدروكسيل :

إن وجود عدد كبير من مجموعات هيدروكسيل في الحلقة يزيد من فاعلية الفينول بشكل ملحوظ . ولهذا السبب يكون من السهل نيترة هذه المركبات ، وفي أثناء النيترة بواسطة الطرق التقليدية للفينولات بمعنى آخر بواسطة السلفنة والتي تتبع بالنيترة ، عادة تدخل ثلاث مجموعات نترو إلى المركب . ولهذا السبب فإن تحضير مشتق النترو على سبيل المثال لـ resorcinol بمجموعات نترو أقل من ثلاثة مجموعات يتطلب استخدام طرق تحضير خاصة . وقد تقسم إلى ثلاثة مجموعات .

أولاً – تُقدم مجموعات النتروزو ، وتتأكسد بشكل لاحق إلى مجموعات نترو وبما أنه يمكن تقديم مجموعة نتروزو واحدة لكل مجموعة فينوليك ، فإنه يمكن استخدام هذه الطريقة من أجل تحضير مشتقات النترو لفينولات بولي هيدروكسيل والتي كون فيها عدد مجموعات النترو مساوياً لعدد مجموعات هيدروكسيل (مثل dinitroresorcinol) . كذلك تطبق هذه الطريقة عندما تتم نيترة فينولات بوالي هيدروكسيل بسهولة كبيرة (مثل فلورو جلوسينول) وذلك لأنه نترجتهم المباشرة تستمر بعنف كبير وبتقسيم العملية إلى مرحلتين مرحلة nitrosation وأكسدة لمجموعات نتروزو ، يمكن جعل عملية النيترة أكثر هدوءاً ولطفاً .

ثانياً – تتم نيترة المركب الذي يحوي بالإضافة إلى مجموعات فينوليك مجموعات أخرى والتي تمنع تقديم مجموعات النترو وبعد النيترة تصبح أكثر حركية بحيث يمكن إزالتها بسهولة .

ومجموعة كربوكسيل تنفع في هذا المجال . فمثلاً بواسطة نيترة حمض resorcyclic ، قد يستحصل على dinitroresorcinol كمنتج نهائي .

ثالثاً – تتم نيترة الفينولات المهلجنة أو مشتقات بولي هالوجين للبنزين . وبعد أن تتم نيترة المركب ، تصبح ذرة الهالوجين أو الذرات أكثر فاعلية وقد تزال بواسطة الحلمهة . وهذه الطريقة التي تستخدم بشكل واسع في تحضير ثاني نترو

فينول لم تجد لها تطبيقاً عملياً واسعاً بسبب الصعوبات في الحصول على احتياطي من مواد البدء المماثلة (بعض مركبات الهالوجين) .

ومن بين كل مشتقات النترو الممكنة resocinol ، هناك فقط nitroresorcino الثنائية والثلاثية والتي تعتبر ذات أهمية عملية .

إن كلا الصيغتين تستعملان كمواد انفجارية بدئية على شكل أملاح رصاصية . إن ملح الرصاص Pb^{2+} لـ dinitroresorcinol يعتبر كذلك ذو قيمة عملية وفي هذا السياق هناك بعض البيانات والمعطيات حول خواص وميزات المركب وسوف يغطيها لاحقاً .

آ . ثنائي نيترو ريزوسينول (حمض السيفينيك) Dinitroresorcinol :

هناك نظيران لـ dinitroresorcinol وهما 2،4 (أو 2،6) و 4،6 dinitroresorcinol (بدرجة انصهار 148°م و 212°م) وهما عبارة عن مواد صفراء اللون ، وذوابة بسهولة في الماء الساخن الذي يصبغ الأنسجة الحيوانية والجلود . والنظير 2،4 هو النظير ذو الأهمية الخاصة والمتاح بسهولة . ولا يمكن الحصول على النظير 4،6 بشكل مباشر على الرغم من أنه يمكن أن يحضر بواسطة نيترة diacetylresorcinol . وبما أن نيترة resorcinol بواسطة الطريقة القديمة من أجل الفينولات (أي سلفنة وتتبع بتعريض لتأثير حمض النتريك) تعطي مشتقات ثلاثي نترو ، وهناك طريقين أخريين من أجل تحضير dinitro resorcinol ونعني بهما : الأكسدة و dinitroresorciol أو نيترة حمض resorcyclic وتتبع بإزالة كربكسلة .

وبالنسبة لـ kostanecki و fIenstien فإن التفاعلات التالية تحدث في العملية السابقة :

(4)

ويظهر لنا Hemmelmayer طريقة نيترة حمض resorcyclis وعملية إزالة الكربكسلة اللاحقة بواسطة التفاعلات التالية :

(5)

وعملياً تطبق العملية الأولى وذلك لأنها تعطي مردوداً أعلى من المنتج .

تتم عملية nitrosation بطريقة معروفة جداً ، ويحمض محلول مائي ضعيف (2.75 ٪) من مول واحد من resorcinol بـ 2 مول من حمض الكبريت . يبرد المحلول إلى الدرجة –2°م وتضاف 10 ٪ من المحلول المائي لـ2مول من $NaNO_2$. يترسب 2،4 dinitroresorcinol الأصفر البلوري بمردود نظري . يغسل ناتج الترسيب وينفصل في طارد مركزي أو فوق مرشح خوائي وذلك قبل الأكسدة . ومن dinitrosorcinol يحضر ملح الرصاص الثنائي التكافؤ لـdinitrosorcinol والذي يمتلك ميزات البدء .

تتم أكسدة dinitroresorcinol بـ 50 ٪ من حمض النتريك في درجة الحرارة دون ∴°م وبعدها يشحن dinitrosoresocinol المحضر حديثاً والرطب إلى المفاعل الحاوي على حمض النتريك المبرد إلى الدرجة دون –5°م وعند حساب تركيز حمض النتريك ، يجب أخذ محتوى الماء في dinitrosoresocinol بعين

الاعتبار وبشكل آني يقدم dinitrosoresorcinol حمض النتريك إلى المفاعل وذلك لحفظ تركيز الحمض في المفاعل ثابتة ومنتظمة . بعد أن يكتمل التفاعل ، تدخل محتويات المفاعل في ماء مثلج . وحجم الماء الحاوي على الثلج يجب أن يكون أضعاف حجم المنتج . يترسب dinitroresoresorcinol حمض النتريك المركز إلى المفاعل وذلك لحفظ تركيز الحمض في المفاعل ثابتة ومنتظمة . بعد أن يكتمل التفاعل ، تدخل محتويات المفاعل في ماء مثلج . وحجم الماء الحاوي على الثلج يجب أن يكون أضعاف حجم المنتج . يترسب dinitroresorcinol ويفصل على مرشح خوائي ويغسل بكمية صغيرة من الماء البارد Ca ∴ ْم) يحتوي المنتج الخام على بعض ثلاثي نترو ريزوسينول . وبواسطة البلورة من الماء الساخن يستحصل على المنتج الذي يجب أن ينصهر دون 147ْم يبلغ المردود من التفاعل المحسوب على أساس resorcinol المستخدم ، حوالي 30 ٪ من المردود النظري ومن اجل تحضير ملح الرصاص الثنائي التكافؤ يستخدم منتج رطب ويجب تحديد محتواه من الماء بدقة .

ب . . ثلاثي نيترو ريزوسينول (حمض ستيفنك) Trinitroresorcinol

يعرف ثلاثي نترو ريزوسينول (بدرجة انصهار 175.5ْم) باسم حمض ستيفنك وهو عبارة عن منتج بلوري أصفر اللون ويصبغ الأنسجة الحيوانية بكثافة ، وتذوب 100 مل من 0.641 غ منه في الدرجة 14ْم و 1.36 غ في الدرجة 62ْم .

والبيانات الحديثة عن قابلية الذوبان والتي قدمها Aubertein و Emeuty هي:
في 100 غ من الماء يذوب حوالي 0.45 غ من حمض ستيفنك في الدرجة 15ْم

و 0.55 – 0,58 في الدرجة 25ْم . وقد حدد Richards و Knox ذوبانية حمض ستيفنك في حمض النتريك ذات التراكيز المختلفة في الدرجة 25ْم وعبرا عنها بأنها "العيارية" [أي قيمة التركيز (بالمكافئ الغرامي "اللتر")] لمحاليل HNO_3 . كذلك قام Aubetein و emeury بإعداة حساب نتائجهم موضحين الذوابانية بطريقة أكثر ملاءمة :

وزن HNO_3 ٪	∴	10.67	41.91	55.9	69.57
الذوبانية في 100 غ من حمض/غ	0.53	0.034	0.125	0.32	1.37

كذلك حدد Aubertein و Emeury ذوبانية حمض ستيفنك في حمض الكبريت ذو التراكيز المختلفة في الدرجة 25ْ .

وزن H_2SO_4 ٪	∴	6	20	50	80	92
الذوبانية في 100غ من الحمض/غ	0.56	0.07	0.01	0.10	0.13	0.13

إن ذوبانية حمض ستيفنك في مزجي حمض النتريك – حمض الكبريت تكون منخفضة جداً كذلك فحص Aubertein و Emeury الذوبانية في مزيج الحمض المنهك ذو التركيب .

HNO_3 10٪ H_2SO_4 72٪ H_2O 18٪

وفي درجة حرارة الغرفة يكون دون 0.005 ٪ . وفي الدرجة 35 – 40ْم تكون الذوبانية دون 0.01 ٪ وفي الدرجة 80ْم تكون دون 0.1 ٪ . يكون حمض ستيفنك مسترطباً بشكل ضئيل ويمتص 2 – 3 ٪ من الماء بعد أن يعرض لـ 30 – 100 ساعة في رطوبة جوية تقدر بـ 60 ٪ في الدرجة 20 – 25ْم أن تذيب حوالي 13غ من المادة .

خواصه الكيميائية : إن حمض ستيفنك مثل بقية المركبات التابعة لهذا النموذج تشكل مركبات إضافة مع هيدروكربونات العطرية . وقد تفحص بعضها Jefremov وهي التي تحتوي على مكونين بنسبة مولية 1:1 وهي كما يلي :

	درجة الانصهار 2ْم
مع النفتالين	165.5
مع أسيتافثين	156.0

مع أنثراسين	176,3
مع فينانثرسين	132.7
مع الريتين	135.7

ومع نفتالين كلورو برومو يعطي مركبات مصهورة ضمن مجال واسع من درجة الحرارة . وبالأخذ بعين الاعتبار القدرة الانفجارية وحساسية حمض ستيفنك فإنها تكون شبيهة بتلك الخاصة بحمض البكريك . وبما أن سعرها أعلى من سعر حمض البكريك فإنه لا يستخدم في التقنية الانفجارية . ويكون فقط حمض ستيفنك الرصاصي ذو أهمية كبيرة عملياً لبادئ وبشكل عام تكون ميزات أملاح حمض ستيفنك مشابهة لميزات البكرات .

النقاوة : إن نقاوة المنتج على طريقة القيام بالتفاعل ، إذ أن درجة انصهار المنتج المحضر من قبل Emaury , Aubertein تبلغ 176.2 – 176.5 ْم .

إلا أن النقاوة العالية ليست مطلوبة عندما تستخدم المادة من أجل تقديم ملح الرصاص بواسطة الطريقة المستمرة وذلك حسب رأي Meissner (المجلد III) بعض من المصنعين زعموا أنهم توصلوا لنتائج أفضل بمنتج بني اللون وغير نقي وذو درجة انصهار 170 ْم كحد أقصى .

يمكن الحصول على حمض ستيفنك بواسطة سلفنة resorcinal بحمض الكبريتن المهدور أو بواسطة السلفنة بحمض الكبريت المضاف مع نتريت الصوديوم وذلك حسب طريقة Wilkinson درس Aubertein و Emeury طريقة Wilkinson وقد وجدوا أن المردود من المنتج يقل عندما تزداد نسبة النتريت وينخفض معدل التفاعل . كما أن نسبة عالية نسبياً من النتريت (2 – 4 ٪) في حمض السلفنة يزيد بشكل ملحوظ الرغوة والإزباد خلال عملية النيترة يجب حفظ كمية نتريت الصوديوم ضمن حدود 1 – 2 ٪ . ويجب الاحتفاظ بدرجة الحرارة 50 – 55 ْم في بداية النيترة والزيادة من درجة الحرارة بنسبة 1.5 ْ يقلل من المردود بنسبة 1٪ .

وهكذا فالمنتج المستحصل عليه يكون بلون بني كستنائي وبدرجة انصهار 195 – 198,5 ْم وذلك بالاعتماد على نسبة النتريت المستخدم .

طريقة التحضير : عادة يحضر حمض ستيفنك بطريقة تتألف من سلفنة resorcinol إلى حمض ثاني سلفونيك الذي تتم نيترته فيما بعد . وتتألف العملية من مرحلتين: السلفنة والنيترة .

والسلفنة تعطي فقط ثلاثة مركبات I و II و III .

I II III

يمكن الحصول على حموض السلفونيك I و II بواسطة سلفنة resorcinol بحمض الكبريت أو الأوليوم في درجات حرارة لا تتجاوز 100 ْم (Mertz وZetter) يمكن تحضير حمض ثلاثي سلفونيك بواسطة تأثير الأوليوم في الدرجة 200 ْم . وبالنسبة لـ Aubertein و Emeury يمكن سلفنة resorcinol إلى المركب (II) بواسطة تأثير عشرة أضعاف الكمية (وزناً) من حمض الكبريت ذو التركيز 92 – 97.5 ٪ من H_2SO_4 أو الأوليوم (105 ٪ من H_2SO_4 في الدرجة 50 ْم . إلا أنه تبقى نسبة صغيرة من ريسوسينول (1 ٪) غير متبدلة وتتعرض للأكسدة خلال عملية النيترة اللاحقة . وهي مسؤولة عن الإزباد خلال النيترة . وبالنسبة للعلماء الآخرين ، فإن السلفنة المطلوة أو استخدام الكثير من الأوليوم المركز لا تمنع وجود ريزورسينول غير المسلفن . ويمكن إنجاز السلفنة بواسطة التأثير بحمض النتريك (50 – 90 ٪ من HNO_3) على ريزورسينول المسلفن والمذاب جزئياً والمعلق جزء منه في زيادة من حمض الكبريت (Mertz

و zetter) مع الاحتفاظ بدرجة الحرارة دون 55°م وذلك عند مزج المواد المتفاعلة وبعد ذلك رفعها إلى الدرجة 80°م في نهاية التفاعل . وكل من قاموا بهذا التفاعل يعرفون أنه خلال النيترة يحدث إزباد ورغوة مما يجعل العملية أحياناً غير ممكنة على المستوى الواسع . كذلك الإزباد القوي يعني تشكل بلورات دقيقة جداً لحمض الستيفنك والتي يكون من الصعب ترشيحها . ويقدم كل من Aubertein و Emeury فحصاً مفصلاً لأسباب الإزباد والرغوة . إن أكسدة ريزورسينول غير المسلفن هو السبب الحقيقي لانبعاث الغاز خلال النيترة . وعندما يكون المركب على شكل بلورات دقيقة جداً تقترب فقاعات الغاز من البلورات وترفع المنتج إلى السطح على شكل رغوة . وهذا لا يحدث عندما تكون بلورات المنتج كبيرة وضخمة لذلك فإن طريقة النيترة يجب أن تفضل تشكل بلورات كبيرة من حمض الستيفنك . ولتحقيق هذا (ينصح Aubertein و Emeury بما يلي :

(1) حفظ درجة الحرارة للنيترة ثابتة وتجنب حدوث أي هبوط فيها .

(2) الاحتفاظ بتركيز حمض النتريك خلال النيترة ثابتاً ومنتظماً قدر الإمكان وبدرجة الحرارة بالقرب من 55°م .

(3) تجنب استخدام التحريك العنيف فقط قبل أن يبدأ حمض ستيفنك بالتبلور. كما أن التحريك الزائد والمفرط يعزز الإزباد والرغوة .

يؤكد كل من Aubertein و Emeury على تأثير عوامل أخرى متعددة على دقة وصِغَر البلورات وبالتالي على الإزباد والرغوة . فمثلاً ، حمض الكبريت ذو التركيز المنخفض (92 – 97٪) المستخدم من أجل السلفنة يفضل تشكل بلورات دقيقة وصغيرة جداً وبالتالي حدوث الإزباد .

وهذه هي نتيجة النيترة ذات المعدل المنخفض والتي تنتج عن التركيز المنخفض لحمض النيترة . إن المردود من حمض ستيفنك يعتمد على الزيادة من حمض النتريك . وهو يهبط من 86 إلى 82 ٪ من المردود النظري وذلك عندما تخفض وتقلل النسبة من 45 إلى 14 ٪ .

حمض ستيفنك ذو النقاوة العالية :

السلفنة :

تقدم 100 جزء من ريسوسينول بزيادة خفيفة خلال فترة نصف ساعة إلى 1000 جزء من حمض الكبريت (93 – 98 ٪) تحت التحريك . ترتفع درجات الحرارة إلى 50ْم ويحتفظ بها لمدة 15 دقيقة كي يصبح المزيج جاهزاً للنيترة .

النيترة :

تضاف 200 جزء من حمض النتريك المركز (90 ٪) إلى مزيج السلفنة بطريقة تسمح بتقديم 110 جزء بسرعة نسبياً (ضمن 30 – 50 دقيقة) ويحتفظ بدرجة الحرارة ما بين 50 – 55ْم بعد ذلك ، تُقلل نسبة التحريك ومعدل تقديم حمض النتريك (3 – 5 مرات) من أجل الحفاظ على درجة الحرارة عند 55 – 60ْم . يبدأ حمض ستيفنك بالتبلور . ومن هذه اللحظة يزداد تدريجياً معدل إضافة حمض النتريك وينظم التبريد بحيث تصل درجة الحرارة في النهاية إلى 60 – 65ْم .

يحرك الكل سوية لمدة نصف ساعة في درجة الحرارة هذه ، يبرد ، يرشح ويغسل بالماء البارد حتى يصبح ماء الغسل معتدلاً بالنسبة لورقة أحمر الكنغو ويجفف في الدرجة 60ْ م . يبلغ المردود من المنتج بدرجة انصهار 176ْم حوالي 180 – 185 جزء .

حمض ستيفنك ذو النقاوة المنخفضة :

السلفنة :

يضاف 10 – 2– جزء من نتريت الصوديوم إلى 100 جزء من حمض الكبريت (92 – 98٪) و 100 جزء من ريزورسينول تقدم حسب ما ذكرناه أعلاه .

النيترة :

مبدئياً تضاف 125 جزء من حمض النتريك (بدلاً من 110 جزء) وإلا فإن العملية سوف تكون كالمذكورة أعلاه

ثلاثي نترو فلورو كلوسينول :

OH, O_2N, NO_2, HO, OH, NO_2

لم يذكر لثلاثي نترو فلورو كلوسينول (بدرجة انصهار 167°م) أي تطبيق عملي على الرغم من أن العديد من العلماء قد اقترحوا ضرورة استخدام أملاح ثلاثي نترو فلورو كلوسينول وبشكل أساسي أملاحه من الرصاص كمدارة بدء مثل : Friedrich و Rathssbury و Sorm و Darpalova و T.Urbanski و Kruszyńska .

OH, HO, OH — HONO → OH, ON, NO, HO, OH, NO — $HNO_3 + H_2SO_4$ → OH, O_2N, NO_2, HO, OH, NO_2

أو من ثلاثي كلورو ثلاثي نترو البنزين وذلك بالغلي مع محلول هيدروكسيد الصوديوم (Drapalov , Sorm)

Cl, O_2N, NO_2, Cl, Cl, NO_2 — 1. NaOH 2. HCl → OH, O_2N, NO_2, HO, OH, NO_2

د. ثنائي نيترو بيرو كاتيشول : Di nitro pyro catechol :

OH, OH, O_2N, NO_2

حضر 3،5 Dinitropyrocatech (بدرجة انصهار 164°م) من قبل Nictzki و Moll وذلك بواسطة نيترة pyro catechol di acetate بحمض النتريك المركز البارد وتتبع بحلمهة لمجموعات الأستير بحمض الكبريت .

الفصل السادس عشر

إيثرات حمض البكريك

إن الميزة الحمضية لحمض البكريك واستعداده لتشكيل بكرات تعتبران من المساوئ الهامة لهذه المادة الانفجارية . وفي محاولة للتقليل من هذه المساوئ ، تم اقتراح استبدال هيدروجين الحمض بجذر أليفاتي أو عطري والمركبات المتشكلة بهذه الطريقة سوف تكون إيثرات حمض البكريك . ومن أجل استبدال الهيدروجين بجذور عطرية ، فإن الأخيرة ترتبط وتتصل مع مجموعات النترو وقد كان palu pontde Nemoury Maxim أول من اقترح استخدام إيثر الميثيل ، ثلاثي نترو الأنيسول كمادة انفجارية .

وخلال الحرب العالمية الأولى ، استخدمت مواد من هذا النوع بشكل كثيف ونافع نسبياً . إلا أنه قد ثبت أن البعض منها يمكن أن يخضع لحلمهة ، معطية بذلك حمض البكريك الحر ، وبهذا تجعل من أي استخدام آخر لمثل هذه المتفجرات أمراً غير مبرراً . بالإضافة إلى أنه لمعظم المنتجات ميزات سمية قوية . ولهذا فقد استخدمت خلال الحرب العالمية الثانية المركبات من هذا النوع على مستوى ضئيل وضعيف .

وخلال الحرب العالمية الأولى ، تم تصنيع ثلاثي نترو الأنيسول في ألمانيا تحت أسماء Nitrolite , Trind و An . وقد استخدم لوحده أو في خليط مع نترات الأمونيوم ، الهكسيل ، أو سلفيد هكسا نترو ثاني فينيل من أجل ملئ الطلقات ذات القدرة الانفجارية العالية ومن أجل الألغام البحرية والأرضية ، وبهذا احتلت مكان TNT . وفي فرنسا تم الاستفادة من ثلاثي نترو الأنيسول فقط على مستوى شبه تجاري في خلطات مع حمض البكريك أو مع نترات الأمونيوم أو الصوديوم من أجل ملئ القنابل . وخلال الحرب العالمية الثانية ، تم تصنيع ثلاثي نترو الأنيسول في اليابان من أجل ملئ قذائف خرق المدرعات . تم الحصول على ثلاثي نترو الأنيسول لأول مرة من قبل Cahours وذلك بواسطة النترجة المباشرة

للأنيسول وتستمر العملية بشدة كبيرة ، وذلك لأن وجود مجموعة ميثوكسي يسهل بشكل عظيم تقديم مجموعات النترو وتتشكل بعض المنتجات الثانوية الملونة بشكل عالي ، ولهذا السبب فمن المفضل تحضير ثلاثي النترو الأنيسول عن طريق كلورو ثاني نترو البنزين ص547 .

وبشكل مماثل ، تم الحصول على ثلاثي نترو فينيتول لأول مرة ، بواسطة النترجة المباشرة للفينيتول ولكن في الوقت الحاضر لم تعد تستخدم هذه الطريقة وذلك لكون كلورو ثاني نترو البنزين هو مادة البدء . إن ثلاثي نترو فينيتول أقل أهمية من ثلاثي نترو الأنيسول ، وبالتالي فإن إيثرات حمض البكريك مثل : مشتقات النترو لإيثر الفينيل لم نجد لها أي تطبيقات عملية .

أولاً . ثلاثي نترو الأنيسول :

OCH_3

O_2N — NO_2

NO_2

يشكل 2،4،6 ثلاثي نترو الأنيسول (بدرجة انصهار 67°) إبر بيضاء اللون (بوزن نوعي 1.408) يكون من الصعب إذابته في الماء ، وفي الدرجة 15°م تذيب 100مل من الماء فقط 0.02غ من ثلاثي نترو الأنيسول وفي الدرجة 50°م تذوب 0.137غ من ثلاثي نترو الأنيسول .

ويذوب المنتج في ثاني سلفيد الكربون ورباعي كلوريد الكربون ، ويكون ذواباً بشكل نسبي وبسهولة في الكحول وفي الإيثر، البنزين ، الكلوروفورم وأسيتات الإيثيل .

آ . خواصه الكيميائية :

تتم حلمهة ثلاثي نترو الأنيسول ببطء بواسطة تأثير القلويات على البارد وبسرعة أكبر على الساخن مشكلة لبكرات مماثلة (Salkowski) ويخضع لحلمهة بطيئة تحت تأثير الماء ، حمض البكريك المتشكل . قد تحدث الحلمهة حتى بوجود الرطوبة في الهواء ، بحيث يتشكل ثلاثي نترو الأنيسول بمرور الوقت من البكرات. إن مجموعة ميثوكسي فعالة وقد تستبدل . فمثلاً الغلي مع الأمونيا يؤدي إلى تشكل ثلاثي نترو الأنيلين :

$$\text{(2,4,6-}(NO_2)_3C_6H_2OCH_3) \xrightarrow{NH_3} \text{(2,4,6-}(NO_2)_3C_6H_2NH_2) \quad (1)$$

وعندما يغلي مع كحول الإيثيل يتحول نترو الأنيسول إلى ثلاثي نترو فينيتول :

$$\text{(2,4,6-}(NO_2)_3C_6H_2OCH_3) \xrightarrow{C_2H_5OH} \text{(2,4,6-}(NO_2)_3C_6H_2OC_2H_5) \quad (2)$$

لذلك من الضروري استخدام كحول الميثيل كمذيب من أجل إعادة بللورة ثلاثي نترو الأنيسول ومع ميثوكسي الصوديوم أو البوتاسيوم ، يتفاعل ثلاثي نترو الأنيسول مثل sym ثلاثي نترو البنزين أو مع ثلاثي نترو التولوين أي أنه يضيف على جزيء الكحوليت مشكلاً منتج إضافة ذو لون أحمر (I) :

$$2,4,6\text{-}(NO_2)_3C_6H_2OCH_3 \underset{HCl}{\overset{CH_3ONa}{\rightleftharpoons}} \text{I} \xrightarrow{C_2H_5OH} \text{II} \qquad (3)$$

I: $(CH_3O)_2C(C(NO_2)=CH)_2C=NO(ONa)$

II: $(C_2H_5O)_2C(C(NO_2)=CH)_2C=NO(ONa)$

إن بنية quinonoid تُعزى لهذا المركب . وهو يتفكك بواسطة تأثير الحوض ليعطي نترو الأنيسول ثانية . كما أن الغلي مع كحول الإيثيل يحول مركب الإضافة إلى مشتق نظير للفينتول وإيثوكسيد الصوديوم (II) .

ب . سميته :

إن ثلاثي نترو الأنيسول مركب سام جداً . وبالنسبة لـIlzhöfer فإن التسمم بهذه المادة يؤدي إلى الشعور بالصداع ، وهن عام ، فقدان الشهية ، اضطرابات تنفسية وتخرش الأغشية المخاطية للقناة التنفسية العليا . كذلك فإن تأثيره على الجلد مؤذي وخطير جداً ، فهو يسبب احمراراً وتقشراً وفي حالات شديدة ظهور بثور وتقرحات مسببة جروح من الصعب شفاؤها .

إن حساسية الأفراد تختلف بشكل عظيم اتجاه هذا التأثير السمي إلا أنه يجب تجنب استنشاق الغبار وينصح بارتداء الثياب الواقية ، القيام بالحمام اليومي بعد

الانتهاء من العمل والتعامل مع هذه المادة ، الأجزاء المكشوفة من الجلد يجب أن يتم وقايتها بواسطة مرهم واقي متعادل وماص مثل Lazarev .

ج . خواصه الانفجارية :

إن ثلاثي نترو الأنيسول الجاف مادة مستقرة جداً وتسخينها في الدرجة 95°م لمدة 24 ساعة يتركه بلا تأثير أو مفعول . وهو أقل حساسية للارتطام من حمض البكريك ، ورقم قدرة الارتطام من الانفجار والذي يسببه وزن هابط يصل إلى 124 – 129 ٪ من قدرة الارتطام لحمض البكريك كما أن قدرته الانفجارية تكون أقل من قدرة حمض البكريك الانفجارية ولكن إلى حد ضئيل . وقد أعطى Desvergen القيم المقارنة التالية والتي تم تحديدها في قنبلة مانومترية من أجل كثافات تحميل $\Delta = 0.20$ و 0.25 غ / سم^3

ثلاثي نترو الأنيسول $\Delta = 0.20$ غ / سم^3 2145 – 2222 كغ / سم^2

$\Delta = 0.25$ غ / سم^3 2850 كغ / سم^2

حمض البكريك : $\Delta = 0.20$ غ / سم^3 2210 – 2310 كغ / سم^2

$\Delta = 0.25$ غ / سم^3 3230 كغ / سم^2

إن الحد الأعظمي للانفجار هو 7640 م / ثانية في كثافة تبلغ 1.60 غ / سم^3 .

ثانياً . تصنيع ثلاثي نترو الأنيسول :

في الممارسة والعمل الصناعي تعتمد عملية التصنيع على التفاعلات التالي :

$$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NO}_2)_2 \xrightarrow[\text{NaOH},\ \text{Ca(OH)}_2]{\text{CH}_3\text{OH}} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{NO}_2)_2 \xrightarrow[(\text{H}_2\text{SO}_4)]{\text{HNO}_3} \text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)(\text{NO}_2)_3 \quad (4)$$

وفي مصنع ياباني في Uaizurn تم استخدام عملية بمرحلتين من أجل تصنيع ثلاثي نترو الأنيسول . وبشكل أساسي ، حلمهة 1–كلورو 4،2 ثاني نترو البنزين إلى 4،2 ثاني نترو الأنيسول وبشكل لاحق لنيترة ثالث نترو الأنيسول إلى ثلاثي نترو الأنيسول .

المعالجة الكحولية لـ1 كلورو 4،2 ثاني نترو البنزين إلى 4،2 ثاني نترو الأنيسول :

يضاف إلى 800 كغ من كحول الميثيل في المفاعل كمية 196 كغ من هيدروكسيد الصوديوم و 600 كغ من كلور ثاني نترو البنزين بعشر نسب متساوية . تضاف المواد المتفاعلة بالتبادل . وخلال هذه العملية ، التي تستغرق 7 ساعات يحتفظ بدرجة الحرارة عند 40 – 45ْم ثم ترفع درجة الحرارة إلى 50ْم بواسطة تسخين غلاف المفاعل وإبقاءه عند هذا الحد لمدة 30 دقيقة وذلك قبل تبريد كامل المزيج إلى 35ْم (والذي يستغرق 3 ساعات) ثم تنقل بلورات المنتج مع السائل الأم إلى مرشح خوائي من أجل الفصل .

والمنتج المستحصل عليه يغسل أربعة مرات بالماء ، يطرد مركزياً وأخيراً ينقل إلى وحدة النترجة . يمكن الحصول على بعض 550 كغ من ثنائي الأنيسول أي أن المردود يبلغ 95 ٪ من المردود النظري .

نترجة ثاني نترو الأنيسول إلى ثلاثي الأنيسول :

يستخدم جهاز نترجة تقليدي مزود بغلاف تبريد أو تسخين ، ولكت بدون وشيعة . تشحن كمية 3200 كغ من مزيج من الحموض : HNO_3 17٪ ، H_2SO_4 77 ٪ ، H_2O 6 ٪ . إلى جهاز النترجة ويحضر المزيج بواسطة تقوية الحمض المنهك . تلقم يدوياً كمية 550 كغ من ثاني نترو الأنيسول إلى جهاز النترجة وهذا الأمر يستغرق 6 ساعات . يسمح لدرجة الحرارة أن ترتفع إلى 50 – 55ْم ويحتفظ بها من هذه الدرجة لمدة نصف ساعة قبل أن تبرد إلى الدرجة 35ْم . ويستغرق هذا الأمر 4 ساعات . يفصل ثلاثي نترو الأنيسول المتشكل عن

الحمض على مرشح ويقوّى الحمض المنهك بحمض النيتريك (الوزن النوعي 1.50) ويعاد استخدامه من أجل النترجة. يغسل المنتج خمس مرات بالماء والذي يزال لاحقاً بواسطة الطرد المركزي . وبهذه الطريقة نحصل على 620 كغ من ثلاثي نترو الأنيسول (93 ٪ من المردود النظري)

تنقية ثلاثي نترو الأنيسول :

في الماضي كان ينقى ثلاثي نترو الأنيسول بواسطة الإذابة في كحول الميثيل والمحلول كان يرشح ويترسب المنتج بواسطة تقديم المحلول إلى الماء . فيما بعد تم تبسيط عملية التنقية ، ويرجّ ثلاثي نترو الأنيسول الخام مع الماء الساخن ويصفق الماء ويضاف الماء البارد إلى المنتج المصهور مع التحريك الثابت والمنتظم . وبهذه الطريقة يستحصل على حبيبات ثلاثي نترو الأنيسول وقد تُصل عن الماء بواسطة الترشيح أو الطرد المركزي .

ثالثاً ـ رباعي نترو الأنيسول :

OCH_3 ; O_2N ; O_2N ; NO_2 ; NO_2

بدرجة انصهار 151ْم

OCH_3 ; O_2N ; NO_2 ; NO_2 ; NO_2

بدرجة انصهار 94ْم

قد يستحصل على مزيج من نظائر رباعي نترو الأنيسول (حسب رأي Claessen) بواسطة نترجة ميتا نترو الأنيسول والمركبات لا تكون مستقرة وذلك لأن مجموعاتها من النترو في موقع ميتا تتحلمه بسهولة أو تستبدل (Van Duin و Van lennap) كما أن حساسيتها للارتطام تكون مشابهة (حساسية TNT . والانفجار الذي تعطيه في كتلة الرصاص يبلغ حوالي 15 ٪ من القدرة الانفجارية لـTNT .

رابعاً ـ رباعي نيترو فينيتول :

OC_2H_5 — O_2N — NO_2 — NO_2

إن الميزات الفيزيائية والكيميائية لثلاثي نترو فينيتول (بدرجة انصهار 78°م) مشابهة لميزات ثلاثي نترو الأنيسول . وهكذا فعلى سبيل المثال ، عند التأثير المطوّل للماء فإنه يخضع لحلمهة ومجموعته OC_2H_5 يمكن استبدالها بسهولة بمجموعة أمينو . وبواسطة البلورة من كحول الميثيل يتحول ثلاثي نترو فينيتول إلى ثلاثي نترو أنيسول . كذلك يضاف على جزيء من كحوليت الصوديوم أو البوتاسيوم ليشكل ملح ملون براق ولامع .

قد ينفجر ثلاثي نترو فينيتول بواسطة القدرة الارتطامية التي تصل إلى 120٪ من القدرة الارتطامية اللازمة لحمض البكريك . وبالنظر لقوتها الانفجارية ، فإن ثلاثي نترو فينيتول يكون أضعف إلى حد ما من ثلاثي نترو الأنيسول . والمقاييس في القنبلة المانومترية من قبل Desvergen تعطي النتائج التالية :

عند كثافة تحميلية Δ = 0.20 غ / سم^3 كان الضغط المقدم 1774 كغ / سم^2

Δ = 0.25 غ / سم^3 كان الضغط المقدم 2490 كغ / سم^2

Δ = 0.3 غ / سم^3 كان الضغط المقدم 3318 كغ / سم^2

وهو يعطي انفجاراً لكتلة الرصاص مكافئ لـ 84 ٪ من الانفجار الذي يعطيه حمض البكريك . إلا أن معدل الانفجار فيه عالي نسبياً وتبلغ قيمته العظمى 688 م / ثا .

يحضر ثلاثي نترو فينيتول بطرقة مماثلة من حيث المبدأ لتلك الطريقة الخاصة بتحضير ثلاثي نترو الأنيسول .

Cl — NO_2 — NO_2 $\xrightarrow[Ca(OH)_2]{C_2H_5OH}$ OC_2H_5 — NO_2 — NO_2 $\xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3}$ OC_2H_5 — O_2N — NO_2 — NO_2

(5)

والصعوبة الكبيرة التي لا يمكن التغلب عليها هي : نترجة ثاني نترو فينيتول إلى ثلاثي نترو فينيتول وذلك لأن هذه العملية يجب أن تتم في مجال ضيق لدرجة الحرارة إذ أن درجات الحرارة العالية جداً قد تؤدي إلى تفكك للمنتج ، بينما درجة الحرارة المنخفضة جداً تؤدي بجزء ملحوظ من المادة أن يبقى بدون نترجة . والنيترة في الدرجة 60°م يعطي أفضل النتائج .

خامساً . مشتقات بولي نترو لإيثر ثاني فينيل :

لا يمكن الحصول على إيثرات بولي نترو ثاني فينيل (مثل هكسا نترو –) بواسطة النترجة المباشرة لإيثر ثاني فينيل . لذلك فإن المحاولات قد جرت لتحضير مركبات بولي نترو (بدءاً بمركبات بنتا نترو) بالطرق غير المباشرة :

آ . إيثر بنتا نترو ثاني فينيل :

هناك نظيرين لبنتا نترو ثاني فينيل :

(I)

(II)

تم الحصول على النظير I (4َ،2َ،6،4،2 بدرجة انصهار 210ْم) من قبل Desuergen وذلك بمفاعلة كلوريد البكريك مع نتروفينات -*O*– الصوديوم وتتبع بنيترة :

$$O_2N-C_6H_2(NO_2)_2-Cl + NaO-C_6H_4(NO_2) \longrightarrow$$

$$O_2N-C_6H_2(NO_2)_2-O-C_6H_4(NO_2) \quad (6)$$

$$\xrightarrow{HNO_3} O_2N-C_6H_2(NO_2)_2-O-C_6H_3(NO_2)-NO_2$$

بدرجة انصهار 208 – 210ْم

فشلت المحاولات في الحصول على مجموعة نترو أخرى وكذلك في احصول على أكسيد البكريك المماثل : وذلك لأن ضمن شروط النترجة العنيفة والضرورية يحدث تفكك المنتج .

وبالنسبة لـOkoń فإنه قد يستحصل على المركب (5) بواسطة نترجة 6،4،2 إيثر ثلاثي نترو ثاني فينيل (III) والذي بدوره يتشكل بواسطة تأثير الفينول على كلوريد البكريك البيريدينوم :

$$O_2N-C_6H_2(NO_2)_2-O-C_6H_5 \longrightarrow \quad (7)$$

NO2 NO2
O2N O O2N
NO2 NO2

والنظير (II) 2،4،6،3َ،4َ إيثر بنتا نترو ثاني فينيل (بدرجة انصهار 200ْم) يحضر عادة بواسطة طريقة Westfälisch-Anhaltische Sprengstoffee والتي تعتمد على التفاعلات التالية :

ONa + Cl NO2 NO2 →

O NO2 NO2 $\xrightarrow{HNO_3}$

O2N O NO2 NO2 NO2 (8)

ولا مادة من هذه المواد لها القدرة الانفجارية القوية لجعل تكاليف الإنتاج لها اقتصادية .

ب . إيثر هكسا نيترو ثاني فينيل :

فقط 2،4،6،3َ،4َ،6َ إيثر هكسا نترو ثاني فينيل (VI) هو الذي ينصهر في الدرجة 278ْم (269ْم)

NO2 NO2
O2N O NO2
NO2 NO2

(IV)

وقد يحضر بواسطة الطريقة المذكورة من قبل Westfälisch Anhaltishe Sprengstoffe وبشكل أساسي :

O_2N – C_6H_3(NO_2) – Cl + NaO – C_6H_4 – NO_2 ⟶

O_2N – C_6H_3(NO_2) – O – C_6H_4 – NO_2 $\xrightarrow{HNO_3}$

O_2N – C_6H_2(NO_2)$_2$ – O – C_6H_3(NO_2) – NO_2 (9)

يؤكد العلماء أن المادة تكون أقل حساسية وأكثر قوة من حمض البكريك . إلا أن هذا الأمر لم يؤكده Van Lennap , Van Duin الذين وجدا أن حساسية إيثر هكسا نترو ثاني فينيل تكون أعلى من حساسية Tertyl . كذلك حدد نفس العلماء درجة البدء بحوالي 318°م . إن استقرارية المنتج ليست مقنعة وذلك لأنه بعد 8ساعات من التسخين في الدرجة 95°م يلاحظ انبعاث لأكاسيد النتروجين . وحسب البيانات المعطاة في هذا السياق ، فإنه يجب اعتبار إيثر هكسا نترو ثاني

فينيل Sym كمركب غير مستقر وهذه الحقيقة يعزى إليها سبب الفشل في الحصول عليه .

ومؤخراً أثبتت Okoń و Grabowski ان كامل النظام يمكن استقراره بواسطة وجود مجموعة الميثيل على حلقة واحدة من حلقات البنزين ، في موقع meta بالنسبة لرابطة الإيثر . ويمكن الحصول على المركب المستقر VI بواسطة نترجة إيثر *m* Cresylpicric (V) بحمض النتريك النقي 100٪ .

O_2N–(2,6-dinitrophenyl)–O–(3-methylphenyl) $\xrightarrow{HNO_3}$ O_2N–(2,6-dinitrophenyl)–O–(3-methyl-2,4-dinitrophenyl)

(V) (VI)

بدرجة انصهار 220 – 222ْم

سادساً . مشتقات النترو ذات الإيثرات الفينولية المتعددة :

إن مشتقات بولي النترو ، ذو الإيثر الحلقي البسيط لـ , Pyrocatechol-J 2ethylenedioxy benzen ذات أهمية خاصة وذلك بسبب موقع مجموعات النترو [vorländer] .

كذلك قام Hackle و Kuboszek بتحضير مشتقات النترو الثلاثية والرباعية لـ1 ،2 بروبيلين ثاني أوكسي البنزين (IV) و (V).

I
m. p. 132–134°C

II
m. p. 156°C

III
m. p. 286°C

IV
m. p. 170°C

V
m. p. 185°C

VI
m. p. 105–107°C

VII
m. p. 196–197°C

إن المركبين VI و VII تم تحضيرهما بواسطة نترجة إيثرات الميثيلين وإيثرات ثاني فينيل – إيثلين . Stefanovic and Ćirić .

سابعاً . سلفيد هكسا نترو ثاني فينيل :

هناك نموذج واحد لهذه المجموعة وهو يعرف في التطبيق الصناعي ونعني به سلفيد هكسانترو ثاني فينيل (سلفيد البكريك ، هكسا سلفيد ، هكسيد) بدرجة انصهار 234°م .

يشكل 2،2َ،4،4َ،6،6َ سلفيد هكسا نترو فينيل بلورات ذهبية من الصعب إذابتها في معظم المذيبات العضوية . تم الحصول على المركب بداية من قبل Sprengstoff A.G.Carbonit في عام 1912 من كلوريد البكريك وثيوسلفيت الصوديوم في محلول كحولي بوجود كربونات المغنيزيوم من أجل ربط حمض الكبريت الذي يتشكل في أثناء التفاعل .

$$2O_2N-C_6H_2(NO_2)_2-Cl + NaS_2O_3 \longrightarrow O_2N(NO_2)_2C_6H_2-S-C_6H_2(NO_2)_2NO_2 + 2NaCl + H_2SO_4 \quad (11)$$

يبلغ المردود حوالي 90 ٪ من المردود النظري . وبالنسبة لـGiua قد تستخدم ثيويريا محل ثيوسلفيت الصوديوم . قد يحضر المركب من كلوريد بكريك – البيريدنيوم .

والمنتج لا يلوث الجلد وحسب المقاييس الألمانية فهو غير سام . إلا أن Roche و V.Tomas أكدوا أن أبخرته تكون مخرشة جداً . وخلال الحرب العالمية الأولى استخدام الألمان سلفيد البكريك في خلطات مع TNT ، مع أو بدون نترات الأمونيوم وذلك من أجل ملئ القنابل .

وبما أن التفكك الانفجاري لسلفيد البكريك وخلطاته يعطي SO_2 ، من بين منتجات تفكك أخرى فقد تم اقتراح المركب من أجل ملئ الطلقات كي تستخدم ضد أهداف محصورة ومحددة مثل سفينة مخازن وقود ... إلخ وكنتيجة للانفجار سوف ينتج جو ضار ومؤذي وذلك لأنه يحتوي على SO_2 . إن سلفيد البكريك مادة انفجارية مستقرة . وقد وجد Van Lennap , Van Duin أن درجة حرارة البدء فيها هي $3.2^{\circ} - 319^{\circ}$م وذلك بالاعتماد على معدل ونسبة التسخين . وعندما يحتفظ به في الدرجة 95°م لمدة 30 يوم تبقى المادة على حالها بدون تغيير . وحساسيتها للارتطام تكون منخفضة إلى حد ما وهي أقل حساسية من الـ tetryl ، ولكنها أعلى من حساسية الهكسيل أو حمض البكريك . إن التمدد في كتلة الرصاص الذي تعطيه سلفيد البكريك يكون مساويا أو أكبر بشكل ضئيل من التمدد الذي يعطيه حمض البكريك (325 – 350 سم^3) وذلك حسب رأي بعض العلماء .

ثامناً . سلفون هكسا نترو ثاني فينيل :

$$(O_2N)_3C_6H_2-SO_2-C_6H_2(NO_2)_3$$

يشكل سلفون هكسا نترو ثاني فينيل َ4،4َ،2،2 (بدرجة انصهار 307ْم ، وتفكك) بلورات صفراء اللون من الصعب إذابتها في معظم المذيبات العضوية .

وفي عام 1912 تم منح Sprengstoff.A.G.Carbonit براءة اختراع من أجل طريقة تحضير هذا المركب الانفجاري وتتألف هذه الطريقة من مفاعلة سلفيد هكسانترو ثاني الفينيل مع حمض النتريك ، وبما أن كلوريد البكريك ، وهو عبارة عن مادة بدء لسلفيد البكريك مادة غالية الثمن جداً ، فقد استخدمت طريقة أخرى لتحضير سُلفون هكسا نترو ثاني فينيل عن طريق سلفيد رباعي نترو ثاني فينيل . ويستحصل على الأخير بواسطة معالجة كلورو ثاني نترو البنزين بثيو سلفون هكسا نترو ثاني فينيل :

$$2\,O_2N{-}C_6H_3(NO_2){-}Cl + Na_2S_2O_3 + H_2O \longrightarrow$$

$$O_2N{-}C_6H_3(NO_2){-}S{-}C_6H_3(NO_2){-}NO_2 + 2NaCl + H_2SO_4 \xrightarrow{HNO_3} \quad (12)$$

$$O_2N{-}C_6H_2(NO_2)_2{-}SO_2{-}C_6H_2(NO_2)_2{-}NO_2$$

وخلال الحرب العالمية الأولى تم استخدام المركب من قبل الألمان في خلطات مع TNT وأحياناً مع نترات الأمونيوم من أجل ملئ الطلقات . وقد ثبُت أن سلفون هكسا نترو ثاني فينيل هو مركب مستقر وحسب رأي Van Duin و Van Lennap فإنه يحتمل التسخين في الدرجة 95ْم لمدة 30 يوم أما درجة حرارة البدء فإنها تبلغ 297 – 308ْم وذلك بالاعتماد على معدل ونسبة التسخين وهو مادة انفجارية أكثر قوة من سلفيد الهكسيل أو سلفيد البكريك وذلك بسبب التوازن الأكسجيني المفضل وكذلك تفوق حمض البكريك ، وحساسيته للارتطام هي من نظام وترتيب tetryl .

الفصل السابع عشر

مشتقات النيترو للأنيلين

بعيداً عن tetryl الذي قد دُرس في فصل خاص حول نيتروأمينات (المجلد III) فإن مشتق نترو الأنيلين الوحيد الذي له أهمية كبيرة كونه مادة انفجارية هو هكسا نترو ثاني فينيل الأمين ، أو الهكسيل كما أنه ولا واحد من مشتقات النيترو الأخرى له أية أهمية تذك ، على الرغم من أن بعضها قد حقق تميزاً آنياً مثل (رباعي نترو الأنيلين) .

إن تقديم مجموعات نترو إلى مركب حاوي على مجموعة NH_2 ، يبرز بعض الصعوبات وذلك بسبب الفاعلية العالية لهذه المجموعة وبسبب سهولة خضوع مثل هذه المركبات للأكسدة . لذلك يجب تقديم مجموعة النيترو إلى الأنيلين أو نظائره (غير N المستبدل) وذلك بعد أن يتم وقاية وحماية مجموعات الأمينو بالأستلة مثل : أسيتانيليد .

وهناك طريقة أخرى أكث حداثة لتحضي مشتقات نترو الأنيلين وتتألف من استخدام كلورو ثاني نترو البنزين كمادة بدء كما أنها تمتاز بميزة هامة وهي أن نشاط وفاعلية ذرتها من الكلورين ، يمكن استبدالها بمجموعة أمينو .

أولاً . مشتقات أحادي النيترو للأنيلين :

هناك ثلاثة نظائر لنترو الأنيلين وهو: أورثو (بدرجة انصهار 71.5°م) وميتا (بدرجة انصهار 114°م) وبارا (بدرجة انصهار 148°م) .

NH2 NO2 (ortho) — NH2 NO2 (meta) — NH2 NO2 (para)

وقد حضر A.W Hoffman بارا نترو الأنيلين ، بواسطة نيترة أسيتانيليد إلى *P*- نترو أسيتانيليد والذي تمت حلمهته فيما بعد بمحلول هيدروكسيد الصوديوم .

كما وجد Körner أن أسيتانيليد عندما تتم نيتره يعطي كذلك *o*- نترو أسيتانيليد الذي يمكن الحصول منه على *o*- نترو الأنيلين بواسطة الحلمهة .

استخدمت طريقة نيترة أسيتانيليد لوقت طويل وكطريقة تجارية لتحضير *o* و *p* نترو الأنيلين وقد تفحصها العديد من العلماء بما في ذلك Beilstein و Kurbatov و Holleman . يمكن أن تنجز النيترة الأحادية لأسيتانيليد حتى بـ 80 ٪ من حمض النتريك .

وقد وجد Walker و Zincke أنه يمكن الحصول على *p* و *o* نترو الأنيلين بواسطة تسخين مشتقات برومو نترو المماثلة للبنزين بالأمونيا تحت ضغط مرتفع وقد كان المردود العالي من التفاعل بسبب القوة التفاعلية العالية لـ Br بوجود *p* و *o* نترو الأنيلين . كما يستخدم أورثو وبارا كلورو نترو البنزين كمادة بدء .

تم تحضير ميتا نترو الأنيلين بداية من قبل Mus pkatt و Hoffeman A.W. في عام 1846 عن طيق اختزال *m* ثاني نترو البنزين بسلفيد الأمونيوم . في هذه الأيام ، تستخدم هذه الطريقة مع سلفيد الصوديوم المستعمل كعامل اختزال من أجل الإنتاج التجاري لـ *m* نترو الأنيلين قد يستحصل على نترو الأنيلين بواسطة النيترة المباشرة للأنيلين (Bruns) مع تأمين محلول من سلفات الأنيلين في حمض الكبريت والمحضر أولاً وبعد ذلك يقدم بحذر وحرص على مزيج من حمض النتريك مع حمض الكبريت المركز . والشرط الضروري للنجاح هو أن درجة حرارة التفاعل يجب ألا تتجاوز ٠ْم . ومن بين نظائر نترو الأنيلين الثلاثة ، هناك *m* نترو الأنيلين الهام في مجال تقنية المتفجرات ، وذلك لكونه مادة بدء في تحضي رباعي نترو الأنيلين .

ثانياً . مشتقات ثنائي النيترو للأنيلين :

من بين عدد من نظائر ثاني نترو الأنيلين هناك فقط النظيرين 2،4 و3،5 (بدرجة انصهار 187°م و161°م) اللذين يعتبرا ذو أهمية من وجهة نظر الكيمياء الانفجارية :

NH_2, NO_2, NO_2 NH_2, O_2N, NO_2

يشكل 2،4 ثاني نترو الأنيلين إبر صفراء اللون ومن الصعب إذابتها في الكحول البارد . وقد استحصل على المركب من قبل Rudner بواسطة النيترة الشديدة لأسيتانيليد إلى 2،4 ثاني نتو أسيتانيليد بعامل نيترة مائي ويتبع بحلمهة للمنتج . يحضر 2،4 ثاني نترو الأنيلين هذه الأيام على مستوى واسع بواسطة معالجة كلورو ثاني نترو البنزين بالأمونيا . وقد أجرى هذه الطريقة بداية كل من Engelhardt وLachinov في عام 1870 كما أن التسخين لـ 2،4 ثاني نترو فينول بزيادة من اليوريا في الدرجة 208°م (kym) هو طريقة ملائمة أخرى من أجل تحضي 2،4 ثاني نترو الأنيلين . والنيترة الإضافية لـ 2،4 ثاني نتو الأنيلين تؤدي إلى 2،4،6 ثلاثي نترو الأنيلين (بكراميد) .

وعادة ما يستحصل على 3،5 ثاني نترو الأنيلين من 1،3،5 ثلاثي نترو البنزين وذلك باختزال مجموعة النيترو بهيدروسلفيد الصوديوم . وقد يستخدم كمادة بدء في تحضير بينتا نترو الأنيلين . إن لـ 2،4 ثنائي نترو الأنيلين ميزات انفجارية ضعيفة وهي من نسق ونظام *m*- ثاني نترو البنزين إلا أن ، حساسيته للارتطام حسب رأي Wöhler وWenzelberg تكون أعلى وبشكل ملحوظ من حساسية ثاني نترو البنزين ومشابهة لحساسية TNT .

وطريقة التصنيع المستخدمة من أجل إنتاج 2،4 ثاني نترو الأنيلين في I.G Höchst هي كالتالي : تضاف إلى 1700 لتر من الماء كمية 600 كغ من كلورو ثاني نيترو البنزين (بدرجة انصهار لا تقل عن 50°م) مع استمرار التحريك ومن ثم تتبع بـ 530 لتر (480 كغ) من 26.5 % من الأمونيا المائية . يحتفظ بالكل في درجة الحرارة 70°م لمدة 2ساعة . وعندما يبدأ التفاعل يجب أن يتوقف تدفق البخار لفترة ، وذلك لأن درجة الحرارة ترتفع بشكل آني ومؤقت إلى الدرجة 115−120°م (خلال ساعة ونصف أو ساعتين) وذلك بسبب حارة التفاعل .

يرتفع الضغط في المفاعل إلى 2ضغط جوي وبعد أن تصبح درجة الحرارة ثابتة ومنتظمة ، يمرر البخار ثانية وذلك لحفظ محتويات المفاعل عن هذا الحد من درجة الحرارة لمدة 4ساعات أخرى . يجب ألا تتجاوز درجة الحرارة 130°م . ثم يبرد مزيج التفاعل بينما يستمر التحريك ، ويرشح المنتج الراسب على مرشح من الخزف الحجري ويغسل بالماء حتى يصبح متعادلاً ويجفف في مجفف shelf في الدرجة 50°م لمدة 12−16ساعة . والمنتج المستحصل عليه يكون على الأغلب بمردود نظري .

ثالثاً . ثلاثي نترو الأنيلين (بكرأميد) :

NH_2 ، O_2N ، NO_2 ، NO_2

يشكل بكرأميد أو 2،4،6 ثلاثي نترو الأنيلين (بدرجة انصهار 190°م) بلورات صفراء بلون غامق ومن الصعب ذوبانها في الكحول أو الإيثر ولكنها سهلة الذوبان في الأسيتون الساخن ، البنزين وأسيتات الإيثيل . يستحصل على المركب أولاً بواسطة معالجة كلوريد البكريل (pisani) أو ثلاثي نتو الأنيسول بالأمونيا

(Salkowski) ومؤخراً حصل Witt وWitte عليه بواسطة نيترة o وp نترو أسيتانيليد في محلول الأوليوم . ومن أجل النيترة يستخدم محلول من KNO_3 في حمض الكبريت المركز . وقد طبق Spencer وWright طريقة Kym من أجل نيترة بكراميد ، مع تسخين حمض البكريك مع اليوريا في الدرجة 173°م لمدة 36ساعة . ومردودها كان حوالي 90 % من المردود النظري .

آ . خواصه الكيميائية :

مثل معظم مركبات بولي نترو العطرية ، يشكل بكراميد مركبات إضافة بهيدروكربونات العطرية ذات الحلقة المكثفة والمركبات الحاوية على مكوناتها بنسبة جزيئية 1:1 تتضمن ما يلي :

	درجة الانصهار م°
النفتالين بلورات برتقالية	168 – 169°م
أنثراسين بلورات حمراء	615 – 170°م
الأنيلين بلورات حمراء قاتمة	123 – 125°م
ثاني ميثيل الأنيلين بلورات زرقاء قاتمة	139 – 141م° .

وبواسطة التحليل الحراري وجد Jefremove أنه تتشكل مركبات مماثلة كذلك في النسب الجزيئية 1:1 بواسطة بكرأميد مع :

	درجة الانصهار م°
أسينافثين	195°م
فينا نثرسين	160.2°م
الرتين	125.1°م
الفلورين	(درجة انصهار غير متناسقة)

وبالنسبة لـ Jefnemove يشكل بكرأميد مواداً تصلبية مع :

	درجة الانصهار م°
11.5% من حمض البكريك	113.5
15.9 تيتريل	110.5
76.5 ثلاثي نترو الزايلين	110.8

قد يستخدم بكرأميد من أجل تحضير رباعي نترو البنزين كما أن غلي بكرأميد بمحلول هيدروكسيد الصوديوم يؤدي إلى حلمهته ، ويتشكل حمض البكريك والأمونيا . وهذا بسبب تأثير ومفعول مجموعات النيترو على مجموعة أمينو . يتفاعل بكرات أميد مع ميثوكسيد الصوديوم بنفس طريقة ثلاثي نترو البنزين مشكلاً محاليل ملونة . تم تحضير بعض الأملاح الصلبة من قبل Busch و Kögel ومؤخراً وجد Farmer أن المركب الملون I يمكن الحصول عليه بطريقتين :

(a) بواسطة مفعول ميثوكسيد على ثلاثي نترو الأنيلين .

(b) بواسطة مفعول الأمونيا على ثلاثي نترو الأنيسول .

إن تحميض (I) يوّلد بكرأميد . وإذا ما استخدم بدلاً من الأمونيا أمين أولي NH_2R فإن بكرأميدات المستبدلة -N تتشكل من خلال الوسيط aII و IIb .

(IIa) (IIb)

رابعاً . رباعي نترو الأنيلين :

إن 2،3،4،6 رباعي نترو الأنيلين (بدرجة انصهار 215°م ، وتفكك) هو مادة بلورية صفراء اللون ومن الصعب ذوبانها في معظم المذيبات العضوية ، ولكنها ذوابة في الأسيتون (17جزء في المذيب المغلي) و o- نترو التولوين (33 جزء في الدرجة 140°م) . تم الحصول بداية على رباعي نترو الأنيلين من قبل Flürscheim الذي اقترح استخدامه كمادة انفجارية لأن ميزاته مشابهة لخواص وميزات tertyl . ومن أجل تحضي رباعي نترو الأنيلين ، قام Flürscheim بنيترة ميتا نترو الأنيلين بمزيج من الحموض المركزة في الدرجة 70−80°م وقد بلغ المردود 64−69 % من المردود النظري ومن (100كغ من ميتا نترو الأنيلين يستحصل فقط على 130−140 كغ بدلاً من 204 كغ .

إن رباعي نترو الأنيلين مركب غير مستقر إلى حد ما وهكذا فإنه عندما يغلي مع الماء فإنه مجموعته النيترو ميتا يخضع لحلمهة متحولة إلى مجموعة فينوليك (II) بينما عند الغلي بـ (مع) كحول الميثيل أو كحول الإيثيل فإنه يعطي الأنيسول (III) أو مشتق فينيتول (IV) والذي مع الأمونيا قد يشكل ثلاثي نترو m فينيلين ثاني الأمين (V) :

على الرغم من أن رباعي نترو الأنيلين حسب رأي Flürscheim له استقرارية حرارية كافية فإنه حتى المنتج ذو النقاوة العالية لا يعطي اختباراً حرارياً مقنعاً .

وبالنسبة لـ Ingraham ، فقد أظهر رباعي نترو الأنيلين دليلاً على التفكك بواسطة الاختبار الحراري في الدرجة 65.5°م وذلك عندما تكون موجودة فقط كمية صغيرة الرطوبة .

لقد كان المنتج الرئيسي للتفكك (II) كما أن التسخين المطول في الدرجة $\alpha 75°$ يؤدي إلى خسارة في مجموعة النيترو وفي الدرجة 120°م يحدث التفكك ويستمر بطريقة مشابهة لتتفكك tetryl . إن درجة حرارة البدء هي 231−233°م والوزن النوعي للمنتج يبلغ 1.867 وبالأخذ بعين الاعتبار القدرة الانفجارية والحساسية للارتطام فإن رباعي نترو الأنيلين لا يختلف عن tetryl ولكن بسبب استقراره الضعيف ، فإنه لم يكن له تطبيقات عملية .

قد يستخدم رباعي نترو الأنيلين كمادة بدء من أجل تحضي مركبات مستقرة II وIII وV . إلا أنه ولا واحد منهم قد أظهر أي ميزات يمكن لها أن تبرر التكاليف العالية لاستخدامهم كمتفجرات .

خامسا . خامس نيترو الأنيلين :

NH_2
O_2N — NO_2
O_2N — NO_2
NO_2

حصل كل من Flürscheim وHolmes على بنتا نيترو الأنيلين (بدرجة انصهار 238°م تفكك) بواسطة نيترة 3،5 ثاني نيترو الأنيلين وقد ثبت أن للمنتج قدرة انفجارية هائلة إلا أن مجموعته النيترو المتوضعة في المواقع 3 و5 يمكن تجزئتها بسهولة أو استبدالها ، مما يجعل المركب مستقراً ولكن بشكل غير كافي كي يستخدم كمادة متفجرة .

سادساً . سداسي نيترو ثاني فينيل الأمين (الهكسيل) :

لقد ذكر 2َ،2،6َ،6،4َ،4 هكسا نيترو ثاني فينل الأمين (بدرجة انصهار 243−245°م) لأول مرة في عام 1876 ، وفي عام 1891 لفت Hässermaun الأنظار لميزاته الانفجارية ، يعرف المنتج تحت أسماء متعددة مثل : ثاني بكريل الأمين ، الهكسيل ، هكساميت ، هكسامين ...إلخ .

إن استخدام الهكسيل كمادة انفجارية يعود إلى عام 1910 فقد استخدم بشكل واسع في ألمانيا خلال الحربين العالميتين ، وبتراكيب مصهورة على الأغلب ، مع TNT ومع أو بدون نترات الأمونيوم كمكون ثالث لملئ أسلحة الأسطول ، القنابل وكل ما يتطلب قوة انفجارية عالية . وخلال الحرب العالمية II أضيف الألمنيوم على تراكيب الهكسيل. وقد حض Gneham هكسا نيترو ثاني فينيل أمين بواسطة نيترة ثاني فينيل الأمين بحمض النتريك ، بينما استخدم Mertens مزيجاً من حمض النتريك اللامائي مع حمض الكبريت المركز من أجل هذا الغرض . طبقت هذه الطريقة في عام 1910 من أجل الحصول على التحضير التجاري للهكسيل .

$$2,4\text{-}(NO_2)_2C_6H_3Cl + H_2N{-}C_6H_5 \xrightarrow{Na_2CO_3} 2,4\text{-}(NO_2)_2C_6H_3{-}NH{-}C_6H_5 \longrightarrow$$

$$2,4\text{-}(NO_2)_2C_6H_3{-}NH{-}C_6H_3\text{-}2,4\text{-}(NO_2)_2 \longrightarrow$$

$$2,4,6\text{-}(NO_2)_3C_6H_2{-}NH{-}C_6H_2\text{-}2,4,6\text{-}(NO_2)_3 \qquad (2)$$

وبما أن النواتج المستحصل عليها كانت منخفضة جداً (60 % من المردود النظري) ففي خلال الحرب العالمية الأولى تم تقديم الطريقة التي مُنحت براءة اختراع في 1895 والتي يعود الفضل فيها لـ Griesheim وأتباعه ، وبهذه الطريقة ، تصبح مواد البدء كلورو ثاني نيترو البنزين والأنيلين . وتتألف هذه الطريقة من تحضي لثاني نيترو ثاني فينيل الأمين (بدرجة انصهار 156- 167°م) الذي تتم بعد ذلك نيتره على مرحلتين من أجل الحصول على رباعي نيترو ثاني فينيل الأمين أولاً (بدرجة انصهار 199°م) وبعد ذلك الهكسيل .

آ . خواصه الفيزيائية :

يشكل 2،2َ،4،4َ،6،6َ هكسا نيترو ثاني فينيل الأمين إبر صفراء اللون والتي تتفكك بالانصهار ويكون من الصعب الإذابة في حمض الكبريت المركز وفي معظم المذيبات العضوية . كذلك فإنه يذوب بسهولة في حمض الخل الساخن ، نيترو البنزين والأسيتون . كذلك فإن ملح البيريدين (الهكسيل سهل الذوبان في الأسيتون) . وفي درجة حرارة الغرفة ، يكون الهكسيل مسترطباً بشكل ضئيل وعندما يعرض للهواء المشبع ببخار الماء فإنه يمتص فقط 0.09 % من الرطوبة ، ويبلغ الوزن النوعي لبلورات الهكسيل 1.653 ، ومن الصعب ضغط الهكسيل ولكن عندما يمزج مع 1٪ من حمض الستياريك يمكن الحصول على ضغط مقنع وكافي وبالتالي على مادة متجانسة .

وإليك الكثافات المستحصل عليها تحت ضغوط متعددة :

دون 330 كغ / سم^2 تكون الكثافة 1.43غ / سم^3 .

دون 660 كغ / سم^2 تكون الكثافة 1.56غ / سم^3 .

دون 1000 كغ / سم^2 تكون الكثافة 1.59 غ / سم^3 .

دون 1330 كغ / سم^2 تكون الكثافة 1.60 غ / سم^3 .

ب . خواصه الكيميائية :

إن الميزة الحمضية للهكسيل هي واحد من أهم خصائصه . وقد لاحظها أولاً Aleksandarov عندما قام بتحضير ملح الأمونيوم للهكسيل . ولاحقاً تفحص واختبر هذه الميزة Hantzsch و Opdski اللذين حصلا على o- إيثر الميثيل ذو الصفة الحمضية -aci للهكسيل تعطي الصيغة الحمضية للمركب أملاح وإيثرات *o*- (استيرات) . وهي ملونة بشكل كثيف وذلك بسبب وجود حلقة quinonid .

NO_2 NO_2 (Ia)

O_2N—N=…=NOOH

NO_2 NO_2

إن ملح الأمونيوم للهكسيل يعرف باسم "Aurantia" وقد استخدم لفترة طويلة كصباغ أصفر للحرير والصوف . يهاجم الهكسيل الجلد بشدة وخطورة ، فهو أولاً يصبغ الجلد بلون أصفر ، ثم تظهر أعراض اكزيميا مع بثور وقروح شبيهة بتلك التي تسببها الحروق . كذلك فإن غبار المنتج قد يسبب تهيج شديد للأغشية المخاطية وللقناة التنفسية . والعمال الذين تعرضوا التأثير كميات كبيرة من الهكسيل يجب أن تتم حمايتها من استنشاق غباره ومن التماس الأخير مع الجلد وذلك بواسطة التهوية الجيدة والأقنعة الواقية والثياب الواقية كذلك . إن سمية الهكسيل أعلى بكثير من سمية TNT .

ج . خواصه الانفجارية :

إن الهكسيل مركب مستقر كيماوياً وكما وجد Van Duin و Van lennap يمكن أن يتحمل التسخين في الدرجة 95°م لمدة 30يوماً كذلك حددوا درجة حرارة بدايته بـ 250°م وذلك عندما يسخن عند معدل 5°م / دقيقة . إن حساسيته للارتطام أقل بكثير من حساسية tertyl إلا أنها أعلى إلى حد ما من حساسية حمض البكريك. كذلك وجد Kast أن حمض البكريك ينفجر عند سقوط 2كغ عليه من ارتفاع 60سم ، بينما ينفجر tertyl والهكسيل عند السقوط من ارتفاع 40 سم

. وبسقوط 10 كغ من ارتفاع 20 سم ينفجر حمض البكريك ، وينفجر الهكسيل عند ارتفاع 10 سم والتيرتيل عند ارتفاع 8 سم .

إن أملاح الهكسيل وبشكل خاص تلك المتشكلة مع المعادن الثقيلة تكون أكثر حساسية للارتطام والاحتكاك أكثر من الهكسيل نفسه . وهي قابلة للاشتعال ويمكن اشتعالها بواسطة لهب . أما ملح الامونيوم فهو استثناء هنا ، ولكونه الأقل حساسية ولا يشتعل بواسطة اللهب فإنه يتصرف مثل الهكسيل نفسه . يشير Hässermann إلى أن الهكسيل مادة انفجارية أقوى من TNT ، كذلك أعطت الفحوصات والاختبارات البيانات التالية حول الميزات الانفجارية للمادة .

حرارة الانفجار	1035 كالوري / كغ
حجم الغازات *Vo*	675 ليتر / كغ
درجة الحرارة *t*	3450° م
الضغط النوعي *f*	9545 م

وبالنسبة لـ Kast فإن حرارة التشكل تكون سلبية وتصل إلى − 4.6 كالوري / كغ .

Δ HF = +4.6 كالوري / كغ .

ومن أجل معدل الانفجار يمكن الوصول إلى الأرقام التالية :

عند الكثافة 1.58 غ / سم^3 690 م / ثانية [J.Marshall] .

عند الكثافة 1.64 غ / سم^3 7100 م / ثانية [Kast] .

عند الكثافة 1.67 غ / سم^3 7150 م / ثانية [J.Marshall] .

إن التمدد لكتلة الرصاص في الهكسيل يبلغ 325−350 سم^3 وهي أكبر من التمدد الذي يسببه حمض البكريك . يمكن تفجير الهكسيل بسهولة مثل tertyl أو حتى بسهولة أكبر فمثلاً قام J.Marshall بتحديد الكميات الدنيا من فلمنات الزئبق وخلطات كلورات البوتاسيوم (90 : 10) واللازمة للانفجار :

هكسيل 0.18 غ .

tertyl 0.20 غ .

TNT 0.25 غ .

سابعاً . تصنيع الهكسيل

تحضير ثاني نيترو ثاني فينيل الأمين (عملية Ludwigshafen) :

يحضر مستعلق بوزن 380 كغ من الأنيلين في حوالي 1600 لتر من المحلول المائي الحاوي على 230 كغ من كربونات الصوديوم و 1كغ من Nekal (وهو مستحلب) .

بعد أن يسخن المستعلق إلى الدرجة 60°م ، تدخل كمية 800 كغ من 2،4 كلورو ثاني نيترو البنزين المصهور . بعد ذلك يسخن الكل إلى الدرجة 90°م وقد يفيد تشكل ثاني نيترو ثاني فينيل الأمين الصلب كضبط يشير إلى استمرار التفاعل ، يبرد المحلول إلى حوالي الدرجة 50°م وينفصل ثاني نيترو ثاني فينيل الأمين بواسطة الطرد المركزي ، ويغسل بالحمض المخفف (الناتج عن عملية النيترة) لإبعاد الأنيلين وبعد ذلك بشكل كامل بالماء ويخفف في الدرجة 100°م ومن ثم يسحق . يمكن الحصول على المنتج بمردود نظري على الأغلب ويصل إلى 95-98 ٪ .

نيترة ثاني نيترو ثاني فينيل الأمين إلى رباعي نيترو فينيل الأمين (بعد J.Marshall) :

يشحن 100 جزء من ثاني نيترو ثاني فينيل الأمين الجاف إلى داخل جهاز النيترة ، الحاوي على 350-400 جزء من مزيج النيترة ذو التركيب :

HNO_3 30-45 ٪ .

H_2SO_4 40- 50 ٪ .

H_2O 15-20 ٪ .

ويحتفظ بدرجة الحرارة 70°م خلال هذه العملية ، وعندما تدخل كل المادة ، يسخن الكل إلى الدرجة 80-90°م ويحتفظ بها عند درجة الحرارة هذه وذلك حتى يتوقف إنبعاث ثاني أكسيد النيتروجين ويستغرق هذا 2ساعة . بعد ذلك تبرد محتويات جهاز النيترة وينفصل منتج خام بني - مائل للأصفر عن الحمض المنهك بواسطة الترشيح . إن التركيب التقريبي للحمض المنهك المستحصل عليه في سلسلة من الدورات هو كالتالي :

HNO_3 14 ٪ .

H_2SO_4 51 ٪ .

حمض نيتروزيل سلفوريك 7.5 ٪ .

H_2O 26 ٪ .

المادة العضوية 1 ٪ .

نيترة رباعي نيترو ثاني فينيل الأمين إلى هكسيل (بعد J.Marshall) :

بعد أن يرشح رباعي نيترو ثاني فينيل الأمين مباشرة (والحاوي على بعض الحمض) يؤخذ بكمية مماثلة لـ 100جزء من المادة الجافة وتضاف إلى 375 جزء من مزيج النيترة :

HNO_3 60 ٪ .

H_2SO_4 40 ٪ .

وعند استخدام مزيج أفق بحمض البكريك ، ومؤلف مثلاً من 25 ٪ من HNO_3 و 75 ٪ من H_2SO_4 يستحصل على منتج بلوري دقيق جداً ومن الصعب ترشيحه .

وخلال التفاعل يحتفظ بدرجة الحرارة عند 70°م . وبعد أن يضاف كل رباعي نيترو ثاني فينيل الأمين ، يسخن مزيج التفاعل إلى الدرجة 90°م ويحتفظ بها عند

هذا الحد لمدة ساعة واحدة ويبرد إلى حد درجة حرارة الغرفة ويرشح على مرشح خوائي . ويستحصل على منتج بلوري أصفر اللون وسهل الترشيح وللحمض المنهك التركيب التالي :

HNO_3	34 ٪ .
H_2SO_4	40 ٪ .
حمض نيتروزيل سلفوريك	11 ٪ .
المادة العضوية	1 ٪ .

يغسل المنتج بشكل جيد بالماء وبعد ذلك ينقل إلى صهريج الغسل ، حيث يغسل 2–3مرات بواسطة الرج (الهز) بالماء المغلي . تنفصل المواد المغسولة بواسطة الصفق والماء المتبقي في المنتج المغسول يفصل على مرشح خوائي (يقترح J.Marshall استخدام الطرد المركزي لهذا الغرض إلا أن هذا الإجراء يجب اعتباره خطر جداً) .

بعد أن يجفف المنتج الرطب في الدرجة 80°م يكون ذو نقاوة عالية ، وذلك كما يتوضح من درجة انصهاره التي تتراوح من 238.5°م إلى 239.5°م . والمردود المستحصل عليه من أجل تحويل ثاني نيترو ثاني فينل الأمين إلى هكسيل هو 86 % من المردود النظري .

الطريقة اليابانية :

تم استخدام الطريقة اليابانية من أجل تحضير هكسا نيترو ثاني فينيل الأمين من ثاني نيترو فينيل الأمين في مصانع Maizuru . حيث يشحن جهاز نيترة مصنوع من الستانلس ستيل بـ 80 ٪ من حمض النتريك ويتبع بثاني نيترو ثاني فينيل الأمين. يحتفظ بدرجة الحرارة 45–55°م خلال هذا الإجراء والذي يستغرق حوالي 4ساعات . بعد ذلك ترفع درجة الحرارة إلى 90–95°م خلال ساعة ونصف الساعة ويحتفظ بها عند ذلك الحد لمدة ساعة أخرى ونصف الساعة . ثم يبرد الكل إلى الدرجة 45°م ويرشح هكسا نيترو ثاني فينيل الأمين المترسب على

مرشح خوائي وينقل إلى صهريج ، حيث يغسل بالماء البارد ، بعد ذلك يغسل ثلاث مرات بالماء الساخن . وأخيراً يغسل ثانية بالماء البارد . يفصل الماء المتبقي عن الهكسيل بواسطة الطرد المركزي ويتبع بالتجفيف . قد تتم تقوية حمض النتريك المهدور بواسطة المزج بـ 98 ٪ من حمض النتريك

ثامناً . مشتقات النيترو كاربازول :

إن نيترة الكاربازول قد درسها Graebe ، Ciamician و Silber ، Votocek ، Escales و Raudnitz . كذلك تم الحصول على مشتقات النيترو الأحادية ، الثنائية والرباعية للكاربازول ، ومن بينها هناك فقط رباعي نيترو كاربازول ذو أهمية خاصة ، فقد استخدم في ألمانيا تحت اسم (Nitrosan) وذلك كمبيد حشري . وخلال الحرب العالمية الثانية استخدم تحت اسم "Gelbmehl" لتركيب قابل للاحتراق .

آ . رباعي نيترو كاربازول :

هناك نظيرين لرباعي نيترو كابازول وهما : 1،3،6،8 (I) بدرجة انصهار 296°م و 1،2،6،8 (II) بدرجة انصهار 153−154°م .

O_2N NO_2 NH NO_2 O_2N O_2N NO_2 NH NO_2 O_2N

(I) (II)

وهي تحضر عادة بواسطة النيترة المباشرة لكاربازول بمزيج من حمض النتريك وحمض الكبريت (أو الخل) وأكثر الطرق ملاءمة من أجل نيترة كاربازول هي السلفنة ومن ثم تأثير حمض النتريك المركز 1،3،6،8 رباعي نيترو كاربازول (I) يستحصل عليه كمنتج رئيسي .

والمنتجات الوسيطية التالية قد تم عزلها في أثناء نيترة كاربازول :

NH
NO_2
m. p. 184°C
O_2N
NO_2
NH
NO_2
NO_2
NH
NH
NO_2
O_2N
NO_2
+ γ-isomer
NH
m. p. 210°C
m. p. 320°C

فبالإضافة إلى النظير 1،3،6،8 يستحصل على منتج أطلق عليه كل من Ciamician و silber اسم النظير Y والذي ثبت نتيجة الفحوص والاختبارات الأخيرة أنه النظير (1،2،6،8 II) ومن منتج التفاعل قد يعزل مركب نقي (I) بواسطة الاستخلاص بالتولوين ويُتبع بالبلورة من حمض الخل . قد يستحصل على المنتج النقي (I) بواسطة معالجة المنتج الخام بسلفات الصوديوم . وحسب رأي Murphy ، Schwartz ، Picard ، Kaufman فإن درجة الانصهار للمنتج

قد ترفع بهذه الطريقة من 278°م إلى 296°م على حساب خسارة 10 % من المردود . وجد نفس العلماء أنه خلال النيترة يتشكل النظير II،1،2،6،8 مع المنتج الرئيسي . قد يستحصل على هذا النظير بكمية كبيرة وذلك إن تعرض الكاربازول للسلفنة بالأوليوم قبل النيترة . كما أن تركيب وتوليفة رباعي نيترو كاربازول (I) قد حددها Borsch و scholten من التفاعلات التالية ، والتي كان من بينها المرحلة الأخيرة وهي عبارة عن تشكل رباعي نيترو كاربازول مع كمية محددة من َ3،3،5،5َ رباعي نيترو و–َ2،2 ثاني ميثوكسي ثاني فينيل (V) وسير التفاعلات يكون حسب التالي :

$(CH_3)_2SO_4$ — nitration — NH_3, 140–150°C, 5 hr

III — IV — V — I (3)

ب . تصنيع 1،3،6،8 رباعي نيترو كاربازول :

في طريقة استخدمت في HöCHST ، تشحن كمية 1896 كغ من 96 % من حمض الكبريت إلى داخل جهاز السلفنة وتتبع بـ 950 كغ من كاربازول ذو الدرجة التجارية (88–95 % نقاوة) يحرّك الكل في درجة حرارة الغرفة لمدة 50دقيقة بعد ذلك ترفع درجة الحرارة إلى 95°م ويستمر التحريك حتى تذوب العينة المأخوذة من جهاز السلفنة بشكل كامل في الماء .

في هذه المرحلة من العملية يتشكل حمض ثاني سلفونيك . ثم تبرد محتويات جهاز السلفنة إلى الدرجة 70°م ، وتضاف البقية من حمض الكبريت أي كمية 1561 كغ (كامل الكمية تبلغ 3430 كغ) وبهذا تحدث عملية سلفنة أخرى مؤدية إلى تشكل 1،3،6 حمض ثلاثي سلفونيك .

وقد تبين أن القيام بالعملية على مرحلتين كما ذكرنا أعلاه ، يجعل عملية السلفنة تستمر بهدوء أكبر وتمنع مجموعة SO_3H من الدخول إلى الموقع (7) و(إلا فإن مجموعة سلفو في الموقع 7 لن تستبدل بمجموعة نيترو مؤدية بمنتج النيترة أن يتبقى ذواباً في الماء) .

تستخدم العملية ذات المرحلتين من أجل نيترة حمض الكبريت المستحصل عليه . ينقل المنتج إلى جهاز النيترة (I) وهنا يضاف نصف كامل حمض النيترة. بعد ذلك نصف محتويات جهاز النيترة (I) تنقل إلى جهاز النيترة (II) وتتبع بالنصف الثاني من حمض النيترة . ينقل المنتج المسلفن من جهاز السلفنة إلى جهاز النترجحة (I) الحاوي على نصف واحد من العجنة السابقة ، من أجل تكرار المرحلة الأولى من النيترة ، بعد ذلك ينقل نصف مزيج التفاعل هذا إلى جهاز النيترة II وهكذا دواليك .

يحتوي جهاز النتجة (I) على نصف العجنة السابقة والتي يضاف إليها محتويات جهاز السلفنة وجزء من حمض النتريك المؤلف من 870 كغ من حمض النتريك المركز و4350 كغ من 20 ٪ من الأوليوم . يجب أن يُدخل حمض النيترة إلى داخل جهاز النيترة في درجة حرارة 40°م (التبريد الشديد قد يكون ضرورياً) إن مرحلة النيترة بما في ذلك نقل المنتج المسلفن ، تستغرق حوالي 8ساعات .

ينقل النصف الآخر من محتويات جهاز النيترة إلى جهاز النيترة II ويُخَل النصف الآخر من مزيج النيترة المؤلف من 870 كغ من حمض النتريك المركز و4350 كغ من 20 ٪ من الأوليوم ويحتفظ بدرجة الحرارة عند الدرجة 50°م .

بعد ذلك يسخن الكل إلى الدرجة 60°م والتي تمهد لارتفاع تلقائي آخر في درجة الحرارة . ويجب الحذر والحرص عند التبريد وذلك لمنع ارتفاع درجة الحرارة فوق 95°م وإلا فإن المردود قد يقل وينخفض . والعملية في جهاز النيترة (II) التي تشتمل على نقل المحتويات من جهاز النيترة (I) تستغرق حوالي 8ساعات .

ثم تنقل نصف محتويات جهاز النيترة (II) إلى صهريج مملوء بـ 600 لتر من الماء ، ويحتفظ بدرجة الحرارة دون 50°م . تتطلب هذه العملية من 4 إلى 6 ساعات وعندما يفرغ الصهريج ، يعالج النصف الثاني من محتويات جهاز النيترة II بنفس الطريقة .

يرشح الجهاز المترسب ويغسل بالماء المسخن إلى درجة حرارة لا تتجاوز 50°م وبما أن رباعي نيترو كاربازول الرطب يمكن تسييل قوامه الهلامي بالرَّج لذا تكون عملية الترشيح والغسل صعبة الإنجاز يمزج المنتج الرطب في صهريج مع محلول مركز بوزن 20كغ من الصوديوم من أجل إزالة حموضته من ثم يرشح ويجفف . وللمنتج المواصفات التالية :

درجة الانصهار 281–290°م .

محتوى الكبريت 0. 8 ٪ – 1.3 ٪ .

الرطوبة 1– 2 ٪ .

محتوى النيتروجين 18.5– 19.5 ٪ (النظري هو 20.2 ٪) .

ج . تحضير 1،2،6،8 رباعي نيترو كاربازول :

بالنسبة لرأي Murphy ، Schwartz ، Picard و Kaufman فإن 50 جزء من الكابازول يذوب في 300 جزء من 30 % من الأوليوم وفي درجة حرارة 40–50°م . يحتفظ بالمزيج في درجة الحرارة 90–100°م لمدة 2 ساعة . والعينة المأخوذة من المزيج بعد هذا الوقت يجب أن تذوب بشكل كامل في الماء. بعد ذلك يبرد المزيج وتضاف 160 جزء 93 ٪ من حمض النتريك ويحتفظ بدرجة الحرارة عند الدرجة 40–60°م ، يترسب 1،2،6،8 رباعي نيترو كاربازول وقد تعاد بلورته من محلول نيترو البنزين . ويتبقى النظير 1،3،6،8 في المحلول .

تاسعاً . مشتقات الأميد لثلاثي نيترو الأنيلين :

تم اختبار العديد من أميدات الحمض البسيطة كمواد انفجارية إلا أنها لم تستخدم عملياً ، وذلك لأنها تخضع بسهولة للحلمهة .

آ . هكسا نيترو ثاني فينيل اليوريا :

NO2
NH — NO2
NO2
CO
NO2
NH — NO2
NO2

يشكل هكسا نيترو ثاني فينيل اليوريا

(هكسا نيترو كاربانيليد sym ثاني بكريك اليوريا) بلورات صفراء شاحبة اللون وتتصهر في الدرجة 208° – 209°م (مع التفكك) وقد استحصل عليه من قبل Reudler Perkin . أما Davis فقد كان أول من اقترح استخدامه كمادة انفجارية يحضر المركب بواسطة نيترة sym ثاني فينيل اليوريا والذي يمكن الحصول عليه بمفاعلة الفوسجين مع الأنيلين أو ببساطة أكثر بتسخين الانيلين مع اليوريا في الدرجة 160 – 165°م .

اقترح Davis نيترة ثاني فينيل اليوريا على مرحلتين :

أولاً : يستحصل على رباعي نيترو ثاني فينيل اليوريا وهذا بدوره تتم نيترته إلى هكسا نيترو ثاني فينيل اليوريا . وعندما يسخن مع حمض الكبريت المخفف تتم حلمهة هكسا نيترو ثاني فينيل اليوريا مشكلاً حمض البكريك . ومع الأمونيا يقدم لوناً أحمراً غامقاً والذي يعزى لتشكل ملح الأمونيوم للصيغة الحمضية aci-form . والغلي مع محلول الأمونيوم المائي يسبب الحلمهة مع تشكل بكر أميد .

إن للمركب درجة حرارة بدء تقدر بـ(345ْم) إلا أنه بسبب سرعة تأثره بالحلمهة تكون استقراريته الكيماوية منخفضة جداً كي يستخدم كمادة متفجرة على الرغم من أن قوته الانفجارية أعلى إلى حد ما من القدرة الانفجارية لـTNT . كما أن حساسيته للارتطام تكون مشابهة لحساسية tertyl .

ب . هكسا نيترو أوكسانيليد :

إن استخدام هكسانيترو – أوكسانيليد (بدرجة انصهار 295ْ – 300ْم) كمادة متفجرة قد اقترحه So Ciété Explosifs Anonyme . يحضر المركب بواسطة النيترة المباشرة لأوكسانيليد (Mixter و Walther) . وقد تفحص Domański و Mieszkis الميزات الانفجارية لهكسانيترو – أوكسانيليد ووجد القيم التالية لمعدل الانفجار للمنتج المضغوط الممزوج مع 2٪ من ثاني نيترو التولين .

عند كثافة 0.90 غ / سم^3	5100 م / ثانية
عند كثافة 1.20 غ / سم^3	5500 م / ثانية
عند كثافة 1.47 غ / سم^3	6800 م / ثانية

ونستنتج مما ذكر أن القدرة الانفجارية للمركب تكون شبيهة بقدرة TNT . والحقيقة هي أن تخضع بسهولة للحلمهة مشكلة حمض البكريك وأوكسجين وهذا يعتبر من المساوئ ويمنع استخدامها كمادة متفجرة .

ج . هكسا نيترو ثاني فينيل الكوانيدين :

يقترح هذا المركب كل من Jack man و Olsen كمادة انفجارية وقد خضر العلماء بواسطة نيترة ثاني فينيل الكوانيدين .

عاشراً . مشتقات النيترو لأمينو فينول :

آ . ثلاثي نيترو ميتا فينيلين ثنائي أمين :

تم الحصول على هذه المادة الانفجارية (بدرجة الانصهار 285°م من قبل Körner و Contardi في عام 1909 باستخدام التفاعل :

كذلك قد يحضر المركب بواسطة طرق أخرى فمثلاً حصل VaM Duin على هذا المركب بمفاعلة الأمونيا مع ثلاثي نيترو الأنيسيرين . كذلك قاموا بفحص ميزاته الانفجارية .

من المعروف أن المركب مستقر وعندما يسخن إلى الدرجة 95°م لمدة 30 يوم فإنه يبقى بلا تبدل ولكن عند الغلي بمحلول هيدروكسيد الصوديوم المخفف فإنه

يتفكك إلى ثلاثي نيترو ريزوسينول وأمونيا . وهو أقل حساسية للارتطام من الـ tertyl ولكنه أكثر حساسية من حمض البكريك ، درجة حرارته البدئية تبلغ 335°م .

ب . حمض البكراميك :

OH
O_2N — — NH_2
NO_2

إن حمض بكر أميد أو 4،6 ثاني نيترو ، 2 أمينو فينول (بدرجة انصهار 169 – 179°م) يشكل بلورات حمراء قاتمة وذوابة بسهولة في البنزين وحمض الخل ولكن من الصعب إذابتها في مذيبات عضوية أخرى . يحضر المركب بمفاعلة سلفايد الصوديوم بحمض البكريك (Girard وهو ذو أهمية كونه مادة وسيطية في تصنيع أصبغة آزو . ولم يستفاد منه كمادة انفجارية .

حادي عشر . مشتقات النيترو لفينو ثيازين :

NO_2 NO_2
NH
O_2N NO_2
S
O

تم استخدام فينو ثيازين Phenothiazine المنترج إلى مشتقاته من رباعي النيترو في ألمانيا خلال الحرب العالمية الثانية كمكون للتركيب الانفجاري غير المصهور والمعروف تحت اسم "Presseling" وقد وجد Monard ، Ficher

oulle و Fournieir أن المركب هو فينو ثيازين رباعي نيترو سلفوكسيد (I) بدرجة انصهار 368°م .

قد يحضر المركب بنسبة مردود 70 ٪ وذلك بواسطة نيترة فينو ثيازين بمزيج مؤلف من 98 ٪ من حمض النتريك وحمض الكبريت اللامائي في الدرجة 60°م . وبالإضافة للنيترة ، تتم أكسدة ذرة الكبريت مؤدية بذلك لتشكل سلفوكسيد .

كذلك لاحظ Bernthsen ، Kehrmann وأتباعه و Gilman و Shirtey وجود أكسدة مشابهة لذرة الكبريت وذلك عند نيترة مشتقات فينوثيازين .

إن أكسدة الكبريت إلى مجموعة السلفونيك قد تمت ملاحظته في أثناء نيترة سلفيد ثاني فينيل وكما وجد Szyclewainska , T.Urbánski و Kalinowski فإن أزرق الميثلين عندما تتم نيتره يعطي مشتقات تمتلك مجموعة السلفونيك (انظر المجلد III من أجل الحصول على تفاصيل أوفى) .

الفصل الثامن عشر

مشتقات النيترو لآزو وهيدرازو بنزينات

إن نترجة مركبات الآزو يؤدي إلى خلطات من مشتات النيترو لآزو ومركبات أزوكسي [Stiansy , Werner] وهكذا فإنه بواسطة نترجة آزو البنزني بـ98٪ من حمض النتريك في درجة حرارة لا تتجاوز +6°م ، وقد حصل هؤلاء العلماء على خليط من $P-$ نترو آزو البنزين ، P,P ثاني نيترو و $P-$ نيترو أزوكسي البنزين . وبـ 98 ٪ من حمض النيتريك وبدون التبريد يستحصل بشكل أساسي على مزيج من أيسومرات ثلاثي نيترو أزوكسي بنزين

أولاً . هكسا نيترو أزو البنزين :

$$O_2N-C_6H_2(NO_2)_2-N{=}N-C_6H_2(NO_2)_2-NO_2$$

يشكل 2،2َ،4،6،6َ هكسا نيترو أزو البنزين (بدرجة انصهار 215 − 216°) إبر ذات لون برتقالي . وقد حُضر من قبل Grandmangin و leeaman بواسطة مفاعلة والتأثير بهيدرازين على كلوريد البكريك . وفي طريقة أكثر حداثة يتفاعل كلورو ثاني نيترو البنزين مع هيدرازين ليعطي ثلاثي نيترو هيدرازو البنزين الذي تتم نترجته لاحقاً . وبشكل تلقائي وعفوي تحدث أكسدة هيدرازو إلى مجموعة آزو . يتم التفاعل في مستعلق مائي بوجود العوامل المساعدة على ربط كلوريد الهيدروجين المنبعث .

إن هكسا نيترو آزو البنزين أكثر قوة انفجارياً من البنزين ، وذلك لكونه من نفس النظام والترتيب . كذلك تكون حساسيته للارتطام مماثلة لحساسية tertyl .

(1)

ثانياً . هكسا نيترو هيدرازو البنزين :

تم الحصول على المركب بداية (بدرجة انصهار 210 – 202ْم) من قبل Grandmougin و Leeman في عام 1908 . فقد قاموا بمفاعلة كلوريد البكريك مع هيدرازين . والمنتج الناتج يكون أكثر مفاعلية فمثلاً : تشكل صيغته الحمضية بسهولة أملاحاً مع المعادن :

NOOH=C6H2(NO2)2=N—N=C6H2(NO2)2=HOON

كذلك يمكن أكسدته إلى هكسا نيترو أزو البنزين وبوجود الأنيلين تحدث الأكسدة الداخلية لفينازين ولهذا السبب فإنه لا يعتبر مادة انفجارية ذات قيمة ونفس الشيء ينطبق على بنتا نيترو هيدرازو البنزين $C_6H_3(NO_2)_2NH-NHC_6H_2(NO_2)_3$ الذي يستحصل عليه بمفاعلة كلوريد بثاني فينيل هيدرازين

ثالثاً . مشتقات النيترو لأزوكسي البنزين :

إن نيترة أزوكسي البنزين قد تؤدي إلى تشكل مشتقات نيترو متعددة مختلفة في عدد مجموعات النيترو .

آ . المشتقات أحادية النيترو :

وهكذا عندما تتم أزوكسي البنزين لوحده بحمض النتريك (الوزن النوعي 1.45) فإنه يعطي مزيجاً من 2 و 4 نيترو أزوكسي البنزين Ia و Iib (Anglie و Alessandri و Angeli و Valori) .

بدرجة انصهار 153°م (IIa)
149°م (Iib)

بدرجة انصهار 49°م

ب . مشتقات ثنائي النيترو :

إن نيترة شديدة بحمض النتريك ذو الوزن النوعي 1.48 وفي درجة حرارة لا تتجاوز 100ْم تؤدي إلى تشكل 2،6 ثنائي نيترو أزوكسي البنزين Valori (III) .

NO2 N=N NO2 O

III بدرجة انصهار 172ْم

ج . مشتقات ثلاثي النيترو :

إن النيترة الشديدة بحمض النيتريك المغلي ذو الوزن النوعي 1.51 يؤدي إلى تشكل مزيجين من ثلاثي نيترو أزوكسي البنزين 2،4،2َ (IV) : 3،4،2 (V) و4َ،4،2 (VI) .

N=N NO2 NO2 O NO2 N=N NO2 NO2 O NO2

O2N N=N NO2 O NO2

(VI)

بدرجة انصهار 135 – 136ْم

تتشكل كل المركبات في أثناء نيترة البنزين (Werner و Stasny) وقد يستحصل على النظير َ2،4،4 (إما بواسطة نيترة أزو البنزين أو َ4،4 ثنائي نيترو أزوكسي البنزين بحمض النتريك ذو الوزن النوعي 1.51 (Klinger وZuurdeeg) . وقد يستحصل على َ4،4 ثنائي نيترو آزوكسي البنزين بواسطة تأثير ومفعول القلويات على P – ثنائي نيترو البنزين Lorby de Bruyn ، Lorby de Bruyn ، Lorby de Bruyn و Greuns أو بواسطة أكسدة P– نيترو الأنيلين بحمض سلفوريك [Hübner , Bamberger] .

د . مشتقات رباعي النيترو :

من أجل الحصول على مركبات أزوكسي البنزين المنيترة بشكل عالي ، يجب تطبيق طرق نيترة مباشرة ، فمثلاً َ3،5،3َ،5 رباعي نيترو أزوكسي البنزين VIII يُحضر من sym ثلاثي نيترو البنزين إما بواسطة الغلي بمحلول كربونيت الصوديوم المخفف Lory de Bruyn و Leent) أو بواسطة الأكسدة والاختزال الجزئي [Banksma] .

(VII) بدرجة انصهار 185ْم

ومن المفيد الإشارة إلى أن حلقتي أزوكسي البنزين تختلفان من حيث سهولة نترجتها . وقثد كان Angeli هو أول من لفت الانتباه لهذه الحقيقة . ومنها استنتج أن مجموعة أزوكسي لها بنية وتركيب غير متماثلة , وهذا الرأي أكّده العديد من العلماء مثل G.M.Robirson Behr و T.Urbanski .

من بين مشتقات أزوكسي البنزن المنيترة العالية الأخرى هناك مشتقات كلورو – فينيول ، ميثوكسي وميثيل الامين التي تم الحصول عليها من قبل T.Urbanski و J.Urbanski .

إن التحضير الناجح للنظائر IX و X بالإضافة إلى القدرات التفاعلية المختلفة لذرات الكلورين في حلقتين من المركب (VIII) والاتجاهات المتباينة للحلمهة والموضحة بواسطة مجموعة ميثوكسي في المركب (XIII) تعطي دليلاً آخراً لصالح البنية غير المتماثلة لمجموعة آزوكسي ni وذلك حسب رأي Angeli .

VIII
m. p. 226–228°C

IX
m. p. 198–201°C

X
m. p. 214–217°C

XI
m. p. 186–187°C

XII
m. p. 191–192°C

XIII
m. p. 239–240°C

XIV
m. p. 260–261°C (decomposition)

الفصل التاسع عشر

مركبات النيترو الأليفاتية

حتى اليوم ما تزال البارفينات المنيترة بشكل عالي تعتبر مادة ذات قيمة لاحتوائها على ميزات انفجارية تغير في التراكيب الانفجارية . ومؤخراً ، تم اكتشاف أن نيترو ميثان يمتلك ميزات انفجارية عالية على الرغم أنه يتطلب بادئ قوي . ومن بين مركبات النيترو الأخرى ، يستحق رباعي نيترو ميثان اهتماماً خاصاً . وبسبب محتواه العالي من الأكسجين ، فإنه يمكن اعتباره كحامل أكسجين

أولاً . نيترو ميثان :

إن نيترو ميثان CH_3NO_3 يعتبر سائلاً طياراً . وقد يستحصل عليه بواسطة النيترة بالحالة التجارية لهيدروكربونات البارافينية إما بأبخرة حمض النتريك (Hassetal) أو بثاني أكسيد النيتروجين (T.Urbanski و Slebodzinskiً) كذلك قد يحضر بواسطة مفعول وتأثر نتريت الصوديوم أو البوتاسيوم على حمض كلور أستيك (Klobe .) .

$$NaNO_2 + ClCH_2COOH \longrightarrow NaCl + CH_3NO_2 + CO_2 \qquad (1)$$

أو بواسطة مفاعلة ثاني ميثيل أو سلفات ميثيل الصوديوم بنتريت الصوديوم (Krause) .

$$2NaNO_2 + (CH_3)_2SO_4 \longrightarrow 2CH_3NO_2 + Na_2SO_4 \qquad (2)$$

$$NaNO_2 + CH_3NaSO_4 \longrightarrow CH_3NO_2 + Na_2SO_4 \qquad (أ2)$$

وتتألف الطريقة من مفاعلة نترات الفضة بيوديد الميثيل أو البروميد وتعتبر هذه الطريقة هامة طريقة مخبرية . في عام 1951 وجد Médard أن نيترو ميثان يمكن تفجيره بواسطة بادئ قوي .

وكمادة قابلة للاحتراق بمحتوى عالي من الأكسجين ، فإن نيترو ميثان لوحده أو مع خلطات عديدة ، قد اكتسب شهرة واسعة في استخدمه كوقود للصواريخ . وهذا الاهتمام الواسع بمادة نيترو ميثان جر إلى فحوصات واختبارات لخواصه الكيميائية والفيزيائية .

خواصه الفيزيائية :

حسب رأي Toops، إن درجة غليان نيترو ميثان في الضغط 760 ملم هي 101.2°م ، ودرجة الحرارة المكافئة للضغط $d\ t / d\ p$ هي 0.0427° / ملم ودرجة تجمده تبلغ – 28,55°م ودرجة الحرارة المكافئة للضغط $d\ t / d\ d$ هي 0.01377

حدد عدد من العلماء الضغوط البخارية لنيترو ميثان (Giauque Hodge) ونورد الآن بعض البيانات التي أعطاها Mc Cllogh و Scott :

الدرجة	55.71	61,30	72.56	83.92	95.41	101.19	112.83	124.56	136.40
الضغط البخاري	149.4	187.6	289.1	433.6	634.0	760.0	1074.6	1486.1	2026.0

يمكن التعبير عن الضغط البخاري بواسطة الموازنة Antoine .

$$L_{ogp} = 7.274170 - 1441.610/(t + 226.939) \qquad (3)$$

كذلك اقترح cox موازنة أخرى :

$$L_{ogp} = A(1 - 374.347/T) \qquad (4)$$

وهنـــا $Loga = 0.845118 - 6.1497 \times 10^{-4} T + 6.0541 \times 10^{-7} T^2$ حيث P تقاس بالملم زئبقي P = بالذرة . t تقاس بدرجة لحرارة و T تقاس بالكالوري .

يؤكد كل من Scottetal ، Mc cublogh أن موازنة cox تنسحب على درجات حرارة الاختبارات والتجارب التي تتراوح ما بين 55 – 163°م .

وقد قام Pitzer و Gwinn ومؤخراً Scottetal Mc cullogh بتحديد حرارة تبخر نيترو ميثان

في الدرجة 45.3°م $\Delta H_V = 8883 \pm 1$ كالوري / مول .

في الدرجة 101.4°م $\Delta H_V = 8120 \pm$ كالوري / مول .

وقد أعطى الموازنة التجريبية التالية Mccullogh وزملائه .

$H_V = 11730 - 4.9977\ T - 1.24 \times 10^{-2}\ T^2$ كالوري/مول . (5)

والسعة الحرارية للبخار معطاة بشكل تقريبي بواسطة الموازنة :

$$(6)\ C_p = C_p^o - {}_pT(\frac{d^{2B}}{dT^2}) + 2[P^2/R]\ [B(\frac{d^{2B}}{dT^2})]\ [1 - 3\frac{BP}{RT}]$$

حيث C_P^O هي السعة الحرارية بالحالة الغازية المثالية و B هي المكافئ الثاني لمعدل طاقة الحركة (لمجموعة جسيمات محصورة) والمصطلح الأخير في الموازنة (6) غالباً ما يتم تجاهله ، لكن يجب استبقاءه وحجزه من أجل جزيء ذو استقطابية عالية مثل نيترو ميثان .

ويعطي C_P^O و B بالموازنة التالية :

$$(7)\ C_P^O = 2.352 + 4.288822\times10^{-2}T - 1.694\times10^{-5}T^2$$

Cal deg^{-1} $mole^{-1}$

$$(8) B = -300 - 12.97\ c \times p\ (1700/T\ /\ cm^3\ mole^{-1}$$

كذلك يعطي Mc cullogh و Scottetal القيم للوظائف الديناميكية الحرارية مثل : درجة التعادل الحراري أو قايس الطاقة اللامتاحة ، الحرارة القياسية (المعيارية) ، الطاقة الحرة القياسية ... إلخ في درجات حرارة تتراوح من ∴ إلى 1500°م كالوري . إن حرارة احتراق نيتروميثان في الضغط الجوي والدرجة 20°م يبلغ 169.4° كالوري/مول وذلك حسب رأي Kharasch

والحرارة القياسية لتشكل نيترو ميثان السائل H_F° (liq) هي $- 27,03 \pm 0.15$ كالوري / مول في الدرجة 298.6° كالوري . إن الحرارة القياسية للتشكل بالحالة الغازية AH_F° (غازي) هو 17.86 كالوري / مول في الدرجة 298.16 كالوري (Scottetal , Mccullgh) .

والثوابت الفيزيائية الأخرى هي :

اللزوجة في الدرجة 15 ْم CP 0.694 .

اللزوجة في الدرجة 30 ْم CP 0.595 .

وحسب رأي Timmermans و Hennant-Roland .

التوتر السطحي في الدرجة 15 ْم dynes / cm 37.74 .

التوتر السطحي في الدرجة 30 ْم dynes / cm 35.48 .

وذلك حسب رأي Hennaut ، Rolaud ، Lek .

اب . ثباته :

عندما يُحفظ في جهاز زجاجي في درجة حرارة أعلى بقليل من درجة حرارة الغرفة (30 ْم) ، وجد أن نيترو ميثان يكشف عن ضغط جزئي (0.2 ذرة) Bull Eastes ، Bauer ، Friedmann ، Bellinger) . وهذا يشير إلى أن امتصاص الأكسجين يكون غير كافي من أجل تغيير مظهر أو أي ميزات فيزيائية أخرى للمادة وعند التخزين الطويل وفي الدرجة 48.9 ْم أو أكثر من ذلك، يخضع نيترو ميثان لتفكك ضئيل مع انبعاث كميات ضئيلة من ثاني أكسيد النيتروجين .

يمكن تحسين االثباتية الحرارية لنيترو ميثان بواسطة إضافة كمية صغيرة من حمض البوريك . وهو يقلل من ميل واتجاه نيترو ميثان للتفكك عند التقطير Lippincott) ، كما إن إضافة كمية صغيرة 0.2 – 1.0٪ من العوامل غير المؤكسدة الفينولية مثل هيدروكرينون قد تم اقتراحها ، أي الحصول على مواد لها قدرة أكسدة كامنة وحرجة ومنخفضة بقدر القدرة المؤكسدة الكامنة والهوائية لـ α نفتول [Senkus] .

ج . الاشتعال والاحتراق :

يمكن لنيترو ميثان أن يشتعل بواسطة لهب مفتوح ويؤكد Corelli ، أن درجة (نقطة الوميض في جهاز Pensky–Abel تبلغ 35 – 37 ْم ودرجة حرارة الاشتعال التلقائي تبلغ 440 ْم (طريقة Constam و Schlaepfer) . إن درجة الوميض (بواسطة طريقة Marcussons) تبلغ 42 – 43 ْم .

ويشير Makovky و Lenji إلى أن لنيترو ميثان درجة حرارة انفجارية بدئية وتقدر بـ 312ْم . إن مسألة الاشتعال هامة جداً وذلك عندما يستخدم نيترو الميثان كوقود أحادي للصواريخ . كما أن اشتعال نيترو ميثان بالأكسجين ليس موثوقاً ولا يعوّل عليه (Bellinger , Friedmann , Bauer, Eastes , Gossc) وأحياناً كثيرة يؤدي إلى فل في الاشتعال وبالتالي الانفجار . إن وجود الأكسجين يجعل نيترو ميثان أكثر حساسية للانفجار .

وهناك خطر ضئيل ، ويتمثل بأن احتراق نيترو ميثان سوف يؤدي إلى انفجار ولذا فإن الاختبار التالي الذي قدمه Commercial Solvents Corporation يعتبر ذو أهمية من وجهة النظر هذه . حيث ملئ برميل مغلق بـ 55 غالون من نيترو ميثان ويوضع في حجرة من الإسمنت المسلح في كتلة من خشب الصنوبر الذي يشتعل بسرعة بواسطة الشحنات من المسحوق غير المدخن . على الرغم من أن درجة الحرارة في الداخل في داخل الحجرة كانت أعلى من 700ْم وهي الحرارة التي أدت بالبرميل أن ينفجر ، وبعد ذلك تحترق المحتويات بشكل هادئ لمدة 30 دقيقة . وبما أنه يجب اعتبار نيترو ميثان عامل أكسدة وكذلك يجب استمرار عملية الأكسدة في درجات حرارة مرتفعة وبمعدل سريع ، فإن ما ينصح به ، هو عدم تسخين نيترو ميثان بوجود هيدروكربونات مواد أخرى قابلة للاحتراق في فراغ محصور .

وهكذا فإن الانفجار قد يحدث خلال تسخين خلطات زيت التشحيم ، نيترو ميثان إلى درجات حرارة عالية وتحت الضغط . إن الاستخدام الممكن لنيترو ميثان كوقود أحادي سائل للصواريخ قد لفت الأنظار إلى مسألة تفككه الحراري وعلى الرغم من أن هذا قد حدث مؤخراً ، فإن أو التجارب والاختبارات حول هذا الموضوع قد جرت في عام 1935 من قبل H.A.Taylor و Vesselovsky وقد ارتبطت هذه التجارب بمعدل درجة الحرارة الذي يتراوح ما بين 380 – 420ْم وتحت ضغط 200 ملم .

وقد وجد بان التفاعل هو من الدرجةالأولى ، وهو بقدرة تنشيط وحفز مقدرة بـ61.0 كالوري / مول . ولاحقاً أكمل Fŕejacques و Cotterl ، Graham و Reid التجارب ضمن المجال 310 – 440ْم و 380 – 430ْم تحت ضغط 4 – 40 ملم و 200 – 400 ملم . وقد أكدوا أن التفاعل هو من الدرجة الأولى ، وبقدرة تنشيط مقدرة بـ 42.8 و 53.6 كالوري / مول . إن ثابت التفاعل K قد يحسب حسب رأي Crottrel من الموازنة التالية :

$$K = O^{14.6}\ c \times p\ \frac{-53.600}{TR}\,sec^{-1} \qquad (9)$$

تفحص Hillenbrand و Kilpatrick نفس المشكلة في الدرجة 420 – 480ْم وقد أكدوا على النتائج السابقة وحصلوا على القيمة 50.000 كرقم يدل على طاقة وقدرة التحضير والتنشيط .

وقد اختبر Yoffe Gray تفكك نيترو ميثان في الدرجة 447ْم .

كما أن التجارب التي قام MüLLER و Makouky و Grünwald حول تفكك نيترو ميثان تحت ضغوط 12.2 – 20.2 وضغط 40 وفي درجات الحرارة 355ْ و 312 – 340ْم تستحق الاهتمام والوقوف عندها . وقد كان ثابت التفاعل حسب رأي الباحثين :

$$K = 5.4 \times 10^{-13}\ c \times p\ \frac{-49.200}{RT}\,sec^{-1} \qquad (10)$$

وجد T.Urbansk و Pawelec أن القدرة التنشيطية تبلغ 45.0 كالوري/مول ضمن معدل / 460 – 570ْم . وقد كانت منتجات التفكك في الضغوط المنخفضة هي : NO ، N_2O ، H_2O ، CO ، CO_2 ، CH_4 كميات صغيرة من الإيثيلين والإيثان وكميات ضئيلة جداً من NO_2(Cotlerl) (30) وقد كان أكسيد النيتروجين هو المركب الأساسي الحاوي على النيتروجين

كما أن التفكك تحت الضغط قد أدى إلى تشكل N_2 ، NO ، H_2O ، CO ، CO_2 ، CH_4 ، HCN كميات صغيرة من CH_3CN ، C_2H_5CN ، CH_2O ، N_2O (Müller) .

إن الاختلاف الأساسي بين التفكك في الضغط العالي والضغط المنخفض هو وجود سيانيد الهيدروجين كمركب كربون الأساسي في الحالة السابقة . وبالإضافة إلى المنتجات الغازية ، تتشكل المركبات الصلبة (غير المحددة) وخاصة عندما يحدث التفكك في الضغط العالي .

إن وجود الأكسجين يسرّع التفكك بينما يبطئ الهيدروجين التفاعل كما أن إضافة كمية صغيرة من أكسيد النيتروجين أو ثاني أكسيد النيتروجين ليس له تأثير على معدل ونسبة التفكك تحت ضغط مرتفع على الرغم من أن التراكيز العالية لهذه الغازات لها تأثير مانع .

وبالنظر لآية التفكك ، فقد اقترح بعض العلماء Taylor و Vessclovsky انشطار وانغلاق الرابطة N – O .

$$CH_3NO_2 \longrightarrow CH_3NO + O \qquad (11)$$

بينما يقترح آخرون (Fréjacques (29) Cottrell (25) ، Gray (32) تصدع وانغلاق الرابطة C – N .

$$CH_3NO_2 \longrightarrow CH_3 + NO_2 \qquad (12)$$

ومؤخراً أكد Müller وكذلك Makovsky أن كلتا الآليتين تحدث في ضغط مرتفع . ويؤكد Hillenbrand و Kilpatrick ان التفكك كان بسبب إعادة الترتيب ما بين الجزيئات ويقترح Makovky بأنه يستمر بواسطة آلية السلسلة الأساسية مع سلاسل قصيرة جداً .

أما الآلية التالية فإنه يقترحها Taylor و Uesselovsky من أجل الخطوات الأولية للتفاعل في الضغط المنخفض : (13أ)

$$CH_3NO_2 \longrightarrow CH_3 + NO_2 \qquad (13أ)$$

$$CH_3 + CH_3NO_2 \longrightarrow CH_4 + CH_2NO_2 \quad \text{(13ب)}$$

$$CH_2NO_2 + NO_2 \longrightarrow CH_2O + NO + NO_2 \quad \text{(13ج)}$$

$$CH_2NO_2 + NO_2 \longrightarrow CO + NO + H_2O \quad \text{(13د)}$$

$$CH_3 + CH_3 \longrightarrow C_2H_6 \quad \text{(13هـ)}$$

وفي الضغوط العالية تحدث التفاعلات الأساسية التالية :

$$CH_3NO_2 \longrightarrow CH_3NO_2 + O \quad \text{(14أ)}$$

$$O + CH_3NO_2 \longrightarrow CH_2O + HNO_2 \quad \text{(14ب)}$$

$$CH_3 + CH_3NO_2 \longrightarrow CH_4 + CH_2NO_2 \quad \text{(14ج)}$$

من الممكن أن يكون وجود حمض هيدروسيانيك في منتج التفكك في الضغط العالي ، يمكن أن يعزى إلى تشكل CH_3NO :

$$CH_3NO \longrightarrow CH_2{=}NOH \longrightarrow HCN + H_2O \quad (15)$$

هذا التفاعل ذكره Mitchell و Hinshelwood .

يمكن أن يتشكل نيتروزو ميثان كنتيجة لانشطار الرابطة N – O أو من الجذر CH_3 .

$$CH_3 + NO \longrightarrow CH_3NO \quad (16)$$

د . خواصه الانفجارية :

تم تقديم دلائل موثوقة حول امتلاك نيترو ميثان لميزات انفجارية مميزة وهذه الدلائل قدمت مؤخراً . فقد حدث حادثين كبيرين في السكة الحديدية في عام 1958 في الولايات المتحدة الأمريكية (أحدهما في نيغارا والآخر في Pulaski Pulaski وهذين الحادثين أعطيا دليلاً حاسماً بأن نيترو ميثان يجب اعتباره مادة انفجارية ونضيف كذلك وذلك عندما يُعرض للانتقال والإبعاد .

وقد حدثت حادثتين عندما كان نيترو ميثان في داخل عربات الصهريج . ومنذ ذلك الحين ، أصبح لنيترو ميثان فقط نيترو بارافيني والتي لا يسمح لها أن تنقل في عربات الصهريج بل في عبوات صغيرة مثل البراميل . قام Fricdmann و

Eastes و Bull بتفجير نيترو ميثان بقطر 0.50 فيها . وعندما استبدلت العبوة بعبوة ذات جدران رقيقة لم يحدث أي انفجار .

وبالنسبة لـ Cass فإن نيترو ميثان المعرّف لاختبار الارتطام ينفجر تحت تأثير ارتطام وسقوط وزن 2 كغ من ارتفاع يزيد عن 1.95 م . ينفجر جليسرين تحت تأثير مماثلة وذلك عندما يهبط الوزن الساقط من ارتفاع 35 سم وحسب رأي Commercial Solvets Corporation فإن نيترو ميثان السائل يمكن أن ينفجر تحت تأثير ارتطام مفاجئ للهواء المضغوط $Ca.2000/Ib/in^2$. وبشكل واضح يمكن تطبيق الهواء المضغوط إلى حد $1200\ Ib/in^2$ بأمان وسلامة . أما نيترو ميثان فإنه سوف ينفجر فقط عندما يستخدم بادئ قوي جداً . وحسب رأي Makovsky و Lenji يمكن لـ10 غ من نيترو ميثان محكمة السد أن تنفجر بواسطة 2.5 غ من tertyl الذي يبدأ بدوره بـ0.5 غ من أزيد الرصاص . وبالنسبة لـT.Urbanski و Palec فإن نيترو ميثان لا يمكن أن ينفجر بشكل كامل بواسطة كبسولة التفجير ذات الرقم 8 لوحدها أو بإضافة 1 – 8 غ من Tetryl ، وذلك عندما يُحضر نيترو ميثان في أنابيب نحاسية بقطر 13.6 / 14,8 ملم و 23 / 25 ملم وبطول 15 سم .

إن حساسية نيترو ميثان للانفجار تزداد مع زيادة درجة الحرارة . وقد تم الحصول على الأرقام التالية (الجدول 122) من قبل Johnastom , Kaplan , Sill و Peebles , فقد حُصر نيترو ميثان في أنابيب من الستانلس ستيل بطاقة $\frac{1}{2}$ إنش ، وبُدئ الانفجار بواسطة الصاعق رقم(8) .

إن إضافة مركبات معينة يمكن أن تجعل نيترو ميثان أكثر حساسية للانفجار بواسطة الكبسولة رقم (8) مثل الأسس والحوامض القوية مثل الانيلين ، ثنائي أمين الإيثيلين ، ميثيل أمين ، NH_3 المائي ، Na_2CO_3 KOH ، حمض النتريك المدخن ، حمض الكبريت وحمض الفسفور .

TABLE 122

°F	°C	Number of tests	Number of explosions
60–90	15.6–32.2	numerous	0
100–110	37.8–43.3	25	1
120–125	38.9–51.7	13	4
130–140	54.4–60	10	5
160–180	71.1–82.2	18	13

TABLE 123

NITROMETHANE CONFINED IN PAPER

Diameter mm	Detonation rate m/sec
44	6280
34	6260
29	6150
26.5	partial detonation
25	no detonation

TABLE 124

NITROMETHANE CONFINED

Tubes made of:	Internal diameter mm	Wall thickness mm	Detonation rate m/sec
iron	40	4	6320
	27	3	6300
	25	17	6280
brass	7	0.8	6060
polyvinyl chloride	7.5	1.0	no detonation
rubber	8	2	,,
	10	3	,,
polyester	8	7	,,

إن البيانات والمعطيات حول انفجار نيترو ميثان قد تم الحصول عليها مؤخراً . وقد وجد Médard أن النسبة تبلغ 6600 ± 132 م / ثانية ، عندما تكون في أنبوب زجاجي بقطر 30 ملم وثخانة 1.8 ملم أو في أنبوب من الألمنيوم بنفس القطر وبثخانة 2.5 ملم . وقد استخدم لذلك بادئ قوي جداً . وقد كل من

Nachmani و Manheimer الأرقام الدنيا (الجدول 123 – 124) . وبالنسبة لـT,Urbanski و Powelec فإن معدل انفجار نيترو ميثان يمكن التعبير عنه بواسطة الأرقام التالية : (الجدول 125) .

فقد وجد Vapolah ، Herickes و Ribovich و Damon القيم 6275 و 6285 م / ثانية في أنابيب من الستانلس والألمنيوم ذات القطر الداخلي 27 ملم كذلك أكد نفس العلماء أن إضافة كميات صغيرة من المواد المتنوعة يؤثر بشكل

TABLE 125

Tubes made of:	Diameter mm	Initiation	Rate of detonation average values m/sec	Method
copper	18/20	No. 8 detonator and 1–5 g tetryl	6190	Dautriche
copper	23/25	,,	6270	,,
steel	22/27	,,	6360	,,
copper	18/20	No. 8 detonator and 6.2 g tetryl	6405	Electronic chronograph

فعال على قابلية للانفجار للمحلول الناتج ، كذلك وجد أن الأسس (إيثيلين أمين ، ثلاثي إيثيل أمين ، البيريدين ، هي مواد متثيرة للحفز قوية أما الحموض (حمض الكبريت ، حمض الخل ، فقد وجد أنها مواد مستثيرة للحفز ضعيفة جداً وكذلك الأمر بالنسبة لفثاليت البنزين ، هكسانون الحلقي فقد وجد أنها مواد مزيلة للحساسية ضعيفة .

وحسب رأي Médard وفي اختبار كتلة الرصاص يعطي نيتروميثان أرقاماً مشابهة لقيم حمض البكريك . وقد حدد T.urbanski و Pawelec تمدد كتلة الرصاص وذلك عندما يفجر نيترو ميثان بواسطة الصاعق رقم –8– و (1) أو (5) من Tetryl . إن التمدد الذي يسببه tetryl يستخلص من كامل التمدد .

TABLE 126

Charge			Expansion	
nitromethane g	detonator No.	tetryl g	total cm^3	after deduction of tetryl expansion cm^3
10	8	1	445	420
—	8	1	25	
10	8	5	640	
—	8	5	145	495

إن أملاح نيترو ميثان حساسة جداً للهب وتحترق بسهولة ، كذلك تعتبر حساسة (الاحتكاك الارتطام والتفريغ الكهربائي . ويمكن لملح الزئبق أن يتحول إلى فلمنات الزئبق المجلد (III) .

ثانياً . ثنائي نيترو ميثان $CH_2(NO_2)_2$:

إن ثاني نيترو ميثان سائل طيار ذو رائحة حمضية . وقد استحصل عليه لأول مرة من قبل Villiiers و Losanitsch .

$$\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} \xrightarrow{HNO_3} CBr_2(NO_2)_2 \xrightarrow[\text{كحول}]{KOH} CKBr(NO_2)_2 \xrightarrow{H_2S} CH_2(NO_2)_2$$

حسَّن وطوَّر Duden المراحل الأخيرة من الطريقة :

$$CBr_2(NO_2)_2 \xrightarrow{KOH+AS_2O_2} CK_2(NO_2)_2 \xrightarrow{H_2SO_4} CH_2(NO_2)_2$$

ويكون غير مستقر في درجة حرارة الغرفة ويتفكك بسهولة مع انبعاث ثاني أكسيد النيتروجين .

ويمكن حفظه لفترات أطول فقط في درجة حرارة الغرفة التي تبلغ دون ∴ ° م أو محلول في البنزين أو أي مذيبات أخرى .

يمكن نيترو ميثان أن يتواجد على شكل صيغتين مماثلتين كيماويتين :

$$CH_2(NO_2)_2 \rightleftharpoons CH\begin{matrix} \diagup NO_2 \\ \diagdown\diagdown NOOH \end{matrix}$$

(I) (II)

وقد اعتمد هذا على فحص واختبار الطيف فوق البنفسجي والطيف المرئي (Hedley و Hantzchc و Voigt) وعلى مقاييس الموصلية الكهربائية Hantzsch و Veit . إن صيغة نيترو (I) عديمة اللون وصيغة aci (II) تكون بلون أصفر . إن الصيغة الحمضية تكون حمض أحادي قوي نسبياً (Ka = 1.43×10^{-4} في الدرجة 25ْم) . يتفاعل ثاني نيترو ميثان مع 2 مول من فورم الألدهيد ليشكل diol (III) .

$$(O_2N)_2C(CH_2OH)_2$$

ويشكل ثاني نيترو ميثان أملاحاً والتي تكون غير مستقرة في درجات حرارة لا تتجاوز 100ْم .

ثالثاً . ثلاثي نيترو ميثان (نيترو فورم) :

يشكل ثلاثي نيترو ميثان $CH(NO_2)_3$ بلورات بيضاء بدرجة انصهار 25ْم وقد استحصل عليه بداية كملح أمونيوم خاص به من قبل Shiskov بواسطة حلمهة نيترو أسيتو نتريل بالماء . وقد كان shishkov هو أول من حصل على ثلاثي نيترو أسيتو نتريل (بدرجة انصهار 41.5ْم) بواسطة معالجة ملح الصوديوم (حمض Fulminuric بمزيج من حمض النتريك وحمض الكبريت . كذلك يبدي ثلاثي نيترو أسيتو نتريل ميزات انفجارية وقد وجد Bashieri أن نيتروفورم قد أنتج في تفاعل الأستيلين مع حمض النتريك اللامائي (الوزن النوعي 1.852) . كذلك فإن رباعي نيترو ميثان عندما يحلمه فإنه يعطي نيترو فورم . حصل كل من hantsch و Rinckenberyer على ملح الامونيوم الخاص به بواسطة معالجة رباعي نيترو ميثان بالامونيا المائية وتستخدم هذه الطريقة من أجل التحضير المخبري لنيترو فورم .

يمكن أن يتواجد نيترو فورم على شكل صيغتين : وهما صيغة نيترو (I) وصيغة حمضية aci :(II)

$$(O_2N)_3CH \rightleftharpoons (O_2N)_2C{=}NOOH$$

(I) (II)

توجد الصيغة عديمة اللون (I) في المحلول بحمض هيدروكلوريك أو حمض الكبريت وكذلك في البنزين اللامائي ، ثاني أكسيد الكربون والإيثر . تكون المحاليل المائية والأساسية صفراء اللون بكثافة وذلك لوجود الصيغة (II) والمحاليل في حمض الخل تكون صفراء إلى حد ما وهذا يشير إلى كلتا الصيغتين توجد بشكل متوازن في هذا الوسط .

معظم الأملاح تشتق aci-form (II) إلا أن أملاح الفضة والزئبق تتواجد أن في كلا الصيغتين عديمة اللون الصفراء . وهذا سوف يشير إلى أن كلا الصيغتين لهذه الأملاح يمكن أن تتواجد . أثبت على الخواص الانفجارية (نيترو فورم العالم Shishkov) كذلك تظهر أملاح نيترو فورم ميزة انفجارية . كما أن ثلاثي ميثان يتفاعل مع فورم الألداهيد ليشكل كحول ثلاثي نيترو الإيثل (Hurd و Starke) .

$$CH(NO_2)_3 + CH_2O \longrightarrow C(NO_2)_3.CH_2OH \qquad (19)$$

إن التفاعل ناشر للحرارة بشكل كبير ويجب ضبطه وذلك لمنع درجة حرارته من تجاوز الدرجة 70 – 80ْم . كما أن كحول ثلاثي نيترو الإيثيل يكون غير مستقر وهو عبارة عن مادة بلورية تنصهر في الدرجة 36 – 37ْم Gray-lussac , Ficheroulle ودرجة حرارته البدئية تبلغ حوالي 120ْم .

يمكن لثلاثي نيترو الإيثل أن تتم أسترته ببلا ماء حمض الخل إلى االخلات التي تعتبر أكثر استقراراً من الكحول نفسه وفي درجة الحرارة 120 – 140ْم لا

تظهر أي علامات مميزة للتفكك . إن من الكحول والخلات مذيبات جيدة جداً لنيترو سيليلوز .

رابعاً . رباعي نيترو ميثان :

أول من حصل على رباعي نيترو ميثان كان Shishrov في عام 1857 ولكن خلال الحرب العالمية الثانية اختبره الألمان على نطاق واسع وذلك باستخدام خلطات من رباعي نيترو ميثان مع مواد قابلة للاحتراق متنوعة مثل الوقود الدفعي للصواريخ .

آ . خواصه الفيزيائية :

إن رباعي نيترو ميثان سائل زيتي ثقيل وصيغته هي $C(NO_2)_4$ ووزنه النوعي 1.665 ويتصلب في الدرجة 3°م ويغلي في الدرجة 126°م بدون تفكك وهو غير ذواب في الماء ولكنه يذوب بسهولة في الكحول والبنزين . وهو عبارة عن مادة طيارة برائحة مميزة .

وقد قاس Menzies وفيما بعد Nicholson و Edwards بقياس الضغوط البخارية لرباعي نيترو ميثان وبالتالي حصلوا على قيم مشابهة .

فقد وجد Nicholson الضغوط البخارية التالية لدرجات حرارة تتراوح من ∴° م إلى 40°م :

درجة الحرارة/م°	∴	13.8	20	30	40
الضغط البخاري / ملم زئبقي	19	5.7	8.4	14.9	25.8

والتغيرات في الضغط البخاري لرباعي نيترو ميثان والتي تعتمد على درجة الحرارة يمكن التعبير عنها بالموازنة من الدرجة الأولى :

$$L_{ogp} = 8.63 - 2260/T$$

ومن البيانات المعطاة أعلاه ، حسب Nicholson الحرارة الكامنة للتبخير هي: 0.3 كالوري/مول .

وقد أعطى Edward القيم التالية من درجات الحرارة التي تتراوح من 40ْم إلى 100ْم .

درجة الحرارة / مْ	40	50	60	70	80	90	100
الضغط البخاري /ملم ز	26.5	43.3	68.0	108.0	164.0	239.0	339.0

وقد تبين أن التبدلات في الضغط البخاري كمتغير تعتمد على درجة الحرارة ، وذلك حسب الموازنة :

$$L_{ogp} = 7.23 - 2130 \ / T$$

وقدر الحرارة الكامنة للتبخر بأنها 9.7 كالوري / مول .

ب . خواصه الكيماوية :

على الرغم من أن رباعي نيترو ميثان لا يحتوي على هيدروجين فعال ، إلا أنه يدخل بعض التفاعلات بسهولة فهو يتفاعل مع الماء ببطء شديد ليشكل ثلاثي نيترو ميثان ... بكلمات أخرى ، نيتروفورم .

$$C(NO_2)_4 + HOH \longrightarrow CH(NO_2)_3 + HNO_3 \quad (20)$$

مع هيدروكسيد البوتاسيوم ، يعطي رباعي نيترو ميثان بسهولة ملح البوتاسيوم الخاص به من نيترو فورم :

$$C(NO_2)_4 + 2KOH \longrightarrow CK(NO_2)_3 + KNO_3 + H_2O \quad (21)$$

وهو يتفاعل مع سلفيت الصوديوم ليعطي ثلاثي نيترو ميثان سلفونات الصوديوم :

$$C(NO_2)_4 + NO_2SO_3 \longrightarrow (O_2N)_3CSO_3Na + NaNO_2 \quad (22)$$

ومع النحاس أو النيكل وبوجود الامونيا يشكل أملاحاً معقدة ذات ميزة وخواص بدء (المجلد III) يضاف رباعي نيترو ميثان إلى المركبات ذات الروابط المضاعفة ليشكل منتجات بنية أو صفراء اللون . يكون التفاعل حساساً جداً وقد يستخدم مثلاً من أجل الكشف عن كميات ضئيلة من الأوليفين في قطفات من

البارافين (werner) . يتفاعل رباعي نيترو ميثان مع الأمينات الرباعية مؤدياً إلى تحللها مع تشكل مشتقات N– نيتروزو للأمينات الثانوية . وبهذه الطريقة قد تتحول الأمينات إلى أمينات ثانوية (E.schmidt وأتباعه) :

(23)

قد يستخدم رباعي نيترو ميثان من اجل النيترة بوجود حمض البوريك . وقد تتم نترجة ثاني ألكيل الانيلين بهذه الطريقة مثل : N ، N ثاني ميثيل P– تولويدين (E.schmidt و Hfischer) .

$$CH_3C_6H_4N(CH_3)_2 \xrightarrow[H_3BO_3]{C(NO_2)_4} CH_3C_6H_3(NO_2)N(CH_3)_2$$

إن رباعي نيترو ميثان مثل هيدروكربونات العطرية بولي نيترو قادر على تشكيل مركبات إضافة , وبالرغم من ذلك ، فإن وجود مركب إضافة لرباعي نيترو ميثان مع البنزين لم يثبت بواسطة التحليل الحراري وذلك عندما قام بهذه الاختبارات مؤخراً T.urbanski ، Piskorz و Centner و Maciejewski. كذلك فحصوا عدداً من الأنظمة الأخرى بواسطة التحليل الحراري والتركيب للعديد

من المواد التصلبية وذلك كما حدده العلماء المذكورين أعلاه موضح في الجدول 127 :

TABLE 127
EUTECTICS OF TETRANITROMETHANE

Compound added	Tetranitromethane content, wt. %	Freezing point, °C
Benzene	70.0	−16.1
Nitrobenzene	57.0	−19.1
o-Nitrotoluene	41.5	−28.5
m-Nitrotoluene	47.5	−24.0
p-Nitrotoluene	81.5	+ 1.5
m-Dinitrobenzene	97.0	+11.3
α-Trinitrotoluene	97.0	+12.3
α-Nitronaphthalene	90.0	+ 9.3
Tetryl	(restricted solubility)	—

وقد وجد Macbeth وأتباعه أن رباعي نيترو الميثان ينتج لوناً أصفراً أو بنياً مع عدد من المركبات الأخرى مثل : المركبتان ، دوكسان والأمينات الأليفاتية . وقد كان الطيف الامتصاصي لمثل هذه المحاليل في حده الأعظمي فبلغ 350 mμ .

ج . خواصه الانفجارية :

حسب رأي Roth لا يمكن لرباعي نيترو الميثان النقي أن ينفجر حتى إن استخدام 10غ من Tetryl كصاعق . إلا أن قابلية رباعي نيترو الميثان على الانفجار تزداد بشكل ملحوظ عندما تحتوي على شوائب عضوية حتى وإن كانت بكميات صغيرة جداً .

يشكل رباعي الميثان خلطات انفجارية قوية جداً ذات مواد قابلة للاحتراق ، مثل نيترو البنزين والتولوين . وقد تم تفحص الخواص الانفجارية لمثل هذه الخلطات بالتفصيل بعد حدوث انفجار طارئ في جامعة Münster في 1920 . وقد أعطى Naóum البيانات التالية حول الخواص الانفجارية لرباعي نيترو

ميثان وخلطاته . ولوحده رباعي نيترو ميثان يعطي تمدداً لكتلة الرصاص تقدر بـ 40 سم^3 بما في ذلك 8 سم^3 الذي يسهم فيه الصاعق .

إن مزيجاً من 83.8 ٪ من رباعي نيترو ميثان 4.9 ٪ من التولوين و 11.3 ٪ من صوف القطن تعطي تمدداً في الكتلة الرصاصية يقدر بـ435 سم^3 أي من فئة ونظام الأكثر المتفجرات قوة . يحتوي المزيج المذكور أعلاه على 13٪ زيادة من الأكسجين .

إن مزيجاً متكافئاً (من حيث التركيب) مع مكوناته الحاوية على 86 ٪ من رباعي نيترو ميثان و 13.5 ٪ من التولوين سوف يعطي تمدداً يقدر 465 سم^3

تبلغ كثافة المزيج 1.45 . وحب ما تؤكده مواصفات Chemical Technische Reichsantale فإن نسبة ومعدل الانفجار تكون عالية .

في أنبوب زجاجي بقطر 12 ملم 1700 م / ثا

في أنبوب من الستانلس ستيل بقطر 25 ملم 8300 – 9300 / ثا .

يتعين Behrens تمدد الكتلة الرصاصية التي يعطيها رباعي نيترو ميثان لوحده أو في خلطات مع ثاني أكسيد النيتروجين والبنزين . استحمت مبخرات متنوعة القوة وتبدأ من رقم (1) إلى رقم (8) كمواد بدء . والاختبارات بـTNT ونيترو جليسرين قد تمت من أجل المقارنة والنتائج المستحصل عليها موضحة في الجدول 128 . وفي مجموعة أخرى من التجارب تفحص Behrens خلطات من رباعي نيترو الميثان مع البنزين من أجل معرفة قابليتها للانفجار ولمعرفة قوتها وقد وجد أن الخلطات المتكافئة التركيب هي الأكثر قوة

TABLE 128

No. of detonator	Expansion, cm³				
	Tetra-nitromethane	Mixture $C(NO_2)_4$ 70% N_2O_4 30%	Mixture $C(NO_2)_4$ 87% Benzene 13%	TNT	Nitroglycerine
1	12	0	413	0	171
2	44	0	404	0	172
3	65	13	404	218	379
5	86	48	404	268	407
8	71	37	445	332	445

تم فحص الخواص الانفجارية لمحاليل نيترو البنزين – رباعي نيترو ميثان بكثير من التفصيل من قبل Roth الذي قاس نسب ومعدلات قوة الانفجار ، والحساسية للارتطام باستخدام نيترو جليسرين و TNT كمقاييس ومعايير (الجدول 129) . إن التمدد في كتلة الرصاص ليس مشمولاً هنا وذلك لأنه لم يتم تحديده بالطرق القياسية والمعيارية .

إن أعلى نسبة للانفجار قد تم الحصول عليها بمحلول حاوي على 22.5 ٪ من نيترو البنزين الذي ثبت بأنه أقوى من نيترو جليسرين . وبالأخذ بعين الاعتبار الحساسية للارتطام فإن محلولاً حاوياً على 5 – 10 ٪ من نيترو البنزين يظهر تماثلاً وتشابهاً بنيترو جليسرين ، بينما المحلول الحاوي على 30 – 40 ٪ من نيترو البنزين يشابه ويماثل TNT .

TABLE 129

Concentration of nitrobenzene %	Rate of detonation m/sec	Crusher gauge figures mm	Sensitiveness to impact kgm/cm²
5.0	6870	4.32	4.80
10.0	7030	4.50	4.30
15.0	7480	5.25	4.30
20.0	7550	5.43	3.65
22.5	7700	5.45	5.15
25.0	7575	5.66	8.06
30.0	7500	5.25	8.06
35.0	7220	5.20	15.00
40.0	7000	4.92	15.00
50.0	6700	4.40	no explosion
70.0	5800	3.20	,,
80.0	no detonation	no detonation	,,
Nitroglycerine	7450		4.75
TNT	7200	4.2	11.1

وقـــد تفحـــص T.urbanski و Piskorz و Maciefewski و Cetner ميزات الخليط المتكافئ التركيب لرباعي نيترو الميثان مع البنزين ومع مركبات النيترو العطرية . والنتائج المستحصل عليها مجدولة أدناه في الجدول 130 :

TABLE 130

Composition of the mixture			Density g/cm³	Rate of detonation* in 20 mm glass tube m/sec	Lead block expansion cm³
Other component	Concentration wt. %	Tetra-nitromethane concentration wt. %			
Benzene	13.75	86.25	1.47	7180	520
Nitrobenzene	23.15	76.85	1.53	7430	470
o-Nitrotoluene	21.30	78.70	1.52	7770	480
p-Nitrotoluene	21.30	78.70	1.52	8170	495
m-Dinitrobenzene	34.05	65.95	1.53	6670	650
TNT	39.85	60.15	1.58	6670	565
α-Nitronaphthalene	19.70	80.30	1.57	8160	490
Tetryl	51.00	49.00	1.63	7100	570

* For the initiation a No. 8 detonator and 10 g of TNT were applied.

إن القيم العالية لاختبار وتمدد كتلة الرصاص معطاة بواسطة خلطات من رباعي نيترو الميثان مع المركبات العطرية المنيترة بشكل عالي ، هي قيم لافتة

للنظر . ومن جهة أخرى فإن معدل الانفجار لهذه الخلطات تكون أدنى من تلك الخلطات الحاوية على مركبات منيترة بشكل منخفض أو على البنزين . وكما هو موضح في الجدول ، فإن الحساسية للارتطام لنفس الخلطات مع ثاني نيترو البنزين TNT و tetryl .

TABLE 131

Other component	Sensitiveness of the pure component (impact energy) kgm	Sensitiveness to impact of the mixture (impact energy) kgm
m-Dinitrobenzene	19.5	12
α-Trinitrotoluene	12	7
Tetryl	7	3

كذلك هذه الخلطات حساسة للهب أكثر من مركبات النيترو لوحدها ويمكن أن تشتعل بسهولة أكبر . إن مزيجاً حاوي على البنزين يشتعل بسهولة كبيرة وبالتالي يمكن الاستنتاج أن الاشتعال يبدأ في الحالة الغازية .

د . سميته :

يعتبر رباعي نيترو ميثان مادة سمية عالية . فقد وجد Kiese أن : 25 ملغ / لكل كغ من وزن الجسم من رباعي نيترو ميثان الذي يحقق ببطء يسبب transitory methaemglobinaemia وتلفاً للكبد الطحال ، والجهاز العصبي المركزي ، ويسبب رباعي نيترو الميثان المحقون بشكل سريع necrosis حول الثقب والذي يكون مميتاً .

هـ . تحضيره :

حصل Shiskkov على رباعي نيترو ميثان بواسطة معالجة نيتروفورم مع مزيج من حمض النيتريك المدخن وحمض البكريك . وقد وجد Pictet أن رباعي نيترو ميثان قد تشكل عندما يتفاعل حمض النيتريك مع حمض الخل ونترات الأستيل مع بلا ماء حمض الخل .

ومن أجل تحضير رباعي نيترو ميثان على مستوى مخبري ، تستخدم عادة طريقة Chattaway وهي تتألف من معالجة بلا ماء حمض الخل بحمض النيتريك المدخن في درجة حرارة الغرفة أو مادون ذلك . بعد مرور بضعة أيام يصب المحلول المتجانس على الماء ، مؤدياً برباعي نيترو الميثان الزيتي لأن ينفصل .

طبقت هذه الطريقة في الولايات المتحدة الأمريكية على مستوى واسع من قبل Nitroform products Co.Inc,Newark,N.Y. : إلا أن كامل المعمل قد دُمر بانفجار قد حدث في أثناء تصنيع رباعي نيترو ميثان .

وتشير الفحوص والاختبارات إلى أن السبب المحتمل هو ارتفاع في درجة الحرارة في وحدة صهريج المزج حيث يتفاعل النيتريك بلا ماء حمض الخل في درجة 15 – 20ْم ويحتفظ بها عند هذا الحد بواسطة التبريد والتحريك . إن الارتفاع في درجة الحرارة قد يكون بسبب تحطم معدات وتجهيزات التحريك . وقد اقتُرح أن وجود أكسيد الحديد أو أي وسيط آخر قد يحفز المزيج أو يعززه إلى تفاعل جانبي غير سوي . كذلك يستحصل على رباعي نيترو ميثان بواسطة مفاعلة حمض النتريك مع الكيتين Ketene والذي يعتبر نوعاً ما من بلا ماء حمض الخل وذلك حسب رأي d'Arsens و G.levy . يتشكل كذلك رباعي نيترو ميثان خلال نترجة هيدروكربونات العطرية تحت شروط شديدة جداً ، فمثلاً تتم نترجة التولوين والبنزين إلى مشتقات ثلاثي نيترو .

كذلك وجد Mackie و Orton أن رباعي نيترو الميثان يمكن الحصول عليه بواسطة مفاعلة حمض النتريك اللامائي مع الأستيلين بوجود نترات الزئبق وخلال الحرب العالمية الثانية ، صنّع الألمان رباعي نيترو الميثان بواسطة هذه الطريقة على مستوى شبه تجاري وذلك بعد أن طوروا العملية الصناعية (Schimmelschmidt) .

يحدث التفاعل بوجود نترات الزئبق كوسيط في درجات حرارة تتراوح من 45 ْ إلى 50 ْم (كحد أعظمي 60 ْم) .

$$CH \equiv CH + HNO_3 \longrightarrow (NO_2)_2CH - CHO + H_2O \quad (a\ 24)$$

$$(NO_2)_2CH - CHO + HNO_3 \longrightarrow (NO_2)_3C - CHO + H_2O \quad (b24)$$

$$(NO_2)_3C - CHO + 2HNO_3 \longrightarrow (NO_2)_3C - COOH + H_2O + 2NO_2 \quad (c24)$$

$$(NO_2)_3C - COOH \longrightarrow (NO_2)_3CH + CO_2$$

$$(NO_2)_3CH + HNO_3 \longrightarrow (NO_2)_3C + H_2O \quad (d24)$$

وكامل التفاعل يمكن تمثيله حسب التالي :

$$C_2H_2 + 6HNO_3 \longrightarrow (NO_2)_4C + CO_2 + 4H_2O + 2NO_2 \quad (25)$$

بالإضافة إلى حدوث تفاعل جانبي :

$$C_2H_2 + 10\ HNO_3 \longrightarrow 2CO_2 + 6H_2O + 10NO_2 \quad (26)$$

خامساً . 1–2 ثاني نيترو الإيثان :

$$\begin{array}{l} CH_2.NO_2 \\ | \\ CH_2.NO_2 \end{array}$$

بدرجة انصهار 39 ْم ودرجة غليان 135 ْم

قد يستحصل على 2،1 نيترو الإيثان بواسطة تأثير ثاني أكسيد النيتروجين على الإيثيلين في درجة حرارة منخفضة (حوالي ∴ ْ م) (Semeuoff وDemyanove) وحسب رأي Scaile N.Levyi و Smith فإن استخدام خليط من الإيثيلين مع الأكسجين بنسبة حجمية تبلغ 1:4 يعطي نتائج جيدة . وبالإضافة إلى 2،1 ثاني نيترو إيثان يتشكل أستير النيتروز (نتريت إيثيل) والذي يعتبر غير مستقراً وقد يتفكك . وحسب رأي N.Levy.etal قد تتم حلمهة نتريت نيترو إيثيل بواسطة إذابة مزيج التفاعل في كحول الميثيل . ثم يترسب ثاني نيترو

إيثان ككتلة بلورية . تترافق دوماً عملية النيترة بأكسدة للأوليفين (Baldock ، Scaife و N.Levy . ويعتبر ثاني نيترو الإيثان مادة متفجرة قوية يعطي في كتلة الرصاص يقدر بـ 140 – 150 (حمض البكريك = 100) وتبلغ كثافته 1.46 . كذلك يعتبر أقل حساسية للارتطام من حمض البكريك . وبما أن فعال بشكل مرتفع ، وبالتالي غير مستقر لذلك لم يستخدم كمادة متفجرة . ويتفاعل بسهولة كبيرة مع الأسس فمثلاً عندما يخزن في وعاء زجاجي ، يتفكك بعد مرور عدة أسابيع كنتيجة لتماسه مع الزجاج الذي يمتلك خواصاً قاعدية . يقترح Levy إضافة حمض عضوي على المنتج مثل حمض p – تولوين سلفونيك كمادة استقرارية . وتحت تأثير الأسس والقواعد قد يشكل ثاني نيترو الإيثان نيترو الإيثيلين وكذلك منتجات أخرى أقل تحديد والتي تتبلمر بسهولة لتشكل مواداً راتنجية .

سادساً . 1 – 1 ثنائي نيترو إيثان :

$CH_3CH(NO_2)_2$ بدرجة انصهار 37.5°م ودرجة غليان 185°م

تم الحصول على هذه المادة من قبل Termeer بواسطة تأثير نتريت الصوديوم على 1– برومو 1–نيترو إيثان .

$$CH_3CH_2NO_2 \xrightarrow{Br_2} CH_3CH(NO_2)Br \xrightarrow{NaNO_2} CH_3CH(NO_2)_2 \qquad (27)$$

يمكن الحصول عليه كذلك ، بواسطة أكسدة حمض نيتروليك المشتق من إيثان (Topchiyev) .

ذكر Chancel طريقة عامة أخرى لتحضير 1،1 ثاني نيترو بارافين وبشكل خاص 1،1 ثاني نيترو إيثان بدءاً من أسيتو أسيتات الإيثيل ومشتقاته .

$$CH_3CH_2NO_2 \xrightarrow{HONO} O_2N{-}C(=NOH){-}CH_3 \longrightarrow O_2N{-}CH(NO){-}CH_3 \xrightarrow{CrO_3} O_2N{-}CH(NO_2){-}CH_3$$

يبلغ المردود من التفاعل 5–6 ٪ وهو منخفض نسبياً .

ومؤخراً Novikov حضر 1،1 ثاني نيترو الإيثان باستخدام هذه الطريقة . وهناك طريقة جديدة أخرى لتحضير ثاني نيترو بارافين gem . وقد قدمها Kaplan و Shecter . وهي تتألف من إجراء تأثير بـ $AgNO_3 + NaNO_2$ على أملاح الصوديوم لنيترو بارافين . تم اقتراح هذه المادة كوقود أحادي من أجل دفع وتسيير الصواريخ (Wood) .

سابعاً . بولي نيترو إيثيلين $(CH_2{=}CHNO_2)_n$:

إن المركب الكيماوي مستقل الجزيئات لنيترو إيثيلين ، وهو $CH_2{=}CHNO_2$ هو سائل مسيل للدموع بقوة ، وذو لون أخضر مائل للأصفر يغلي في الدرجة 35°م (في 70 ملم زئبقي) . وقد يحضر بواسطة التأثير بالأسس والقواعد على 1–نيترو – 2 كلورو إيثان , أو بواسطة تأثير هيدروجين سلفيت الصوديوم على كحول 2–نيترو إيثيل (Sakellarois , Wieland) , قد يستحصل على نتائج مقنعة ومرضية ببلا ماء حمض الفثاليك كعامل مزيل للتميؤ (Buckley و Scaief و Boileau و Runavot و Sokolokno ، Perekalin) .

وقد يستحصل عليه بواسطة تأثير اليوريا على 1،2 ثاني نيترو إيثان :

$$\begin{array}{c} CH_2NO_2 \\ | \\ CH_2NO_2 \end{array} \xrightarrow{CO(NH_2)_2} \begin{array}{c} CH_2NO_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array} + HNO_2 \qquad (29)$$

بعد ذلك يتفاعل حمض النيتروز مع زيادة من اليوريا بالطريقة العادية . يتبلمر نيترو إيثيلين بسهولة ليعطي مسحوق أبيض اللون غير ذواب في الماء وفي معظم المذيبات العضوية . وقد يستحصل عليه بواسطة التأثير المباشر للأسس على

نترات الإيثيل أو الخلات أو على ثاني نيترو إيثان . يحترق بولي نيترو إيثان بدون انصهار . وهو مادة انفجارية ضعيفة والتي تعطي أن اختبار كتلة الرصاص يبلغ حوالي 30 ٪ من الاختبار الذي يعطيه TNT . ولم يكن له استخدام عملية بسبب استقرارية الحرارية المنخفضة . يمكن تحضير العديد من أوليفينات – النيترو بنفس الطريقة مثل نيترو إيثيلين .

ثامناً . رباعي نيترو إيثان المتناسق :

يعرف هذا المركب على شكل ملح بوتاسيوم $C(NO_2)_2KC(NO_2)_2K$ وسوف نناقش لاحقاً طريقة تحضيره واستخدامه في إنتاج هكسا نيترو إيثان .

تاسعاً . هكسا نيترو إيثان :

$$\begin{array}{l} C.(NO_2)_3 \\ | \\ C.(NO_2)_3 \end{array}$$

بدرجة انصهار 142 °م

يُعرف هذا المنتج بأنه مركب بلوري عديم اللون ، ومادة غير طيارة تقريباً ويمتلك ميزات انفجارية وقد حصل عليه أولا Will عندما قام بالتأثير بحمض النيتريك على ملح البوتاسيوم لرباعي نيترو إيثان .

$$C_2(NO_2)_4K_2 + 4HNO_3 \longrightarrow C_2(NO_2)_6 + 2KNO_3 + 2H_2O \quad (30)$$

ومن أجل تحضير الأخير ، طبق Will طريقة Scholl والتي تتألف من مفاعلة سيانيد البوتاسيوم والنتريت مع برومو بكرين وذلك حسب التفاعلات التالية :

$$2C(NO_2)Br_3 + KCN \longrightarrow KBr + BrCN + \begin{array}{l} C(NO_2)Br_2 \\ | \\ C(NO_2)Br_2 \end{array} \quad (a\ 31)$$

$$\begin{array}{l} C(NO_2)Br_2 \\ | \\ C(NO_2)Br_2 \end{array} + 2KNO_2 \longrightarrow 2KBr + \begin{array}{l} C(NO_2)_2Br \\ | \\ C(NO_2)_2Br \end{array} \quad (b31)$$

$$\begin{array}{l} C(NO_2)_2Br \\ | \\ C(NO_2)_2Br \end{array} + 2KCN \longrightarrow 2BrCN + \begin{array}{l} C(NO_2)_2K \\ | \\ C(NO_2)_2K \end{array}$$

(c31)

يعطي هكسا نيترو إيثان تمدداً لكتلة الرصاص يبلغ 180 سم^3 . ومن الصعب أن يتفجر عند الارتطام أكثر مما يفعل حمض البكريك . ومع TNT أو tetryl يشك متفجرات قوية بشك استثنائي . وبما أن لها القابلية لتحويل نيترو سيليلوز إلى جيلاتين ، فقد حاول مصنع Köln – Rottweil powder استخدامه كمكون مسحوق بلا دخان وذلك لزيادة القوة الانفجارية للأخير . إلا أنه وبسبب تكاليف الإنتاج العالية لهكسا نيترو إيثان لم يكن له تطبيقات عملية بالإضافة إلى أن استقرارية الكيماوية تكون منخفضة نسبياً وعندما يسخن ، يبدأ بالتفكك في الدرجة 75°م .

عاشراً . 2،2 ثاني نيترو بروبان :

بدرجة انصهار 51 – 52°م

$$CH_3-C(NO_2)_2-CH_3$$

يشكل 2،2 ثاني نيترو البروبان بلورات بيضاء غير ذوابة في الماء .

وقد يستحصل عليه بواسطة أكسدة نيترول المزيف المشتكل عن نيترو بروبان الثانوي (Denton , Born)

$$CH_3-CHNO_2-CH_3 \longrightarrow (CH_3)_2C(NO_2)(NO) \longrightarrow (CH_3)_2C(NO_2)_2 \quad (32)$$

يظهر 2،2 ثاني نيترو البروبان ميزات انفجارية قوية ودرجة حرارة البدء مع فترة الحث والتحريض المقدرة بـ 5 ثواني تبلغ 360ْم . إن حساسيته للارتطام هي من نظام وفئة TNT وتبلغ حوالي 120 بالمقارنة مع 100 من أجل TNT.

كما أن 2،2 ثاني نيترو البروبان ميزة سيئة وهي كونه طيار بشكل عالي وعندما يخزن في وعاء ليس محكم الإغلاق وفي الدرجة 75ْم لمدة 48 ساعة فإن يفقد حوالي ثلثي حجمه . يقترح استخدام 2،2 ثاني نيترو البروبان (Albright ، Nelson ، Raymond) كمادة مضافة في زيت محركات الديزل وذلك لزيادة رقم الأوكتان . وبنسبة 0.1 ٪ من محتوى ثاني نيترو البروبان يزداد رقم الأوكتان للوقود من 44 إلى 51 بينما بنسبة 0.5 ٪ يزداد إلى 53.5 ,

حادي عشر . مركبات عديدة النيترو الأليفاتية الأخرى :

هنا طريقة عامة جديدة لتحضير مركبات بولي النيترو الأليفاتية وقد ذكرها Frankel يتألف التفاعل من عملية تأثير بـ2 برومو –2،2 خلات ثنائي نيترو الإيثيل (I) على الأملاح المعدنية للمركبات العضوية وغير العضوية التي تمتلك ذرات هيدروجين نشيطة وفعالة .

ونورد هنا الآلية التالية للتفاعل والتي أعطاها هذا العالم ، وهي من أجل تحضير 4،4،2،2 خلات رباعي نيترو البوتيل (7) .

$$2Br-\underset{NO_2}{\overset{NO_2}{C}}-CH_2OCOCH_3 + 4HI \longrightarrow 2\underset{NO_2}{\overset{NOOH}{\overset{\|}{C}}}-CH_2OCOCH_3 + 2KBr + I_2$$

(I) (II) (33 أ)

$$\longrightarrow \left[\begin{matrix} NO_2 \\ NO_2 \end{matrix} \!\!> C = C <\!\! \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right] + KO\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$$

(33ب) II

.

II + II → $C(=NOOK)(NO_2)-CH_2-C(NO_2)_2-CH_2O-COCH_3$ $\xrightarrow{H^+}$ (IV)

$CH(NO_2)_2-CH_2-C(NO_2)_2-CH_2OCOCH_3$ (V)

وقد اقترح أن التفاعل يحدث من خلال التشكل الوسيطي (1،1 ثاني نيترو إيتلين III) وسمي التفاعل باسم dinitroethylation) .

ثاني عشر . مشتقات النيترو العطرية لأحادي وثنائي وثلاثي نيترو ميثان :

حضر T.urbanski و Gedroycé ثاني نيتروميثان (I) – ونظير ثلاثي نيترو تولوين بواسطة نترجة فينيل نيترو ميثان . وقد ثبت أن لهذا المنتج ميزات انفجارية مشابهة لميزات TNT .

CH_2NO_2, O_2N, NO_2

I

قد حضر Milone و Massa نظيراً آخر لثلاثي نيترو تولوين وبشكل أساسي ثاني نيترو ميثان فينيل (II) وذلك عن طريق تأثير ثاني أكسيد النيتروجين على بنزال دوكسيم وتتبع بنيترته للمنتج الناتج :

$C_6H_5CH=NOH \xrightarrow{NO_2} C_6H_5CH(NO_2)_2 \rightarrow$ $NO_2C_6H_4CH(NO_2)_2$

(35)

حصل Ponzio على مشتقات آزو عطرية وغير مستقرة لثلاثي نيترو ميثان من النموذج (III) وذلك بمفاعلة ملح الأمونيوم لثلاثي نيترو ميثان مع أملاح ديأزونيوم .

$C_6H_5N{=}N.C(NO_2)_3$ (III)

حضر W.S.Reich المشتقات العطرية لثلاثي نيتروميثان (النموذج IV) بواسطة تأثير ملح الفضة لنيتروفورم على كلوريدات آريل – ألكيل مثل : *p* كلوريد نيترو بنزويل .

$$p\text{-}O_2NC_6H_4CH_2Cl + (NO_2)_2C{=}N(\rightarrow O){-}OAg.H_2O \longrightarrow p\text{-}O_2NC_6H_4CH_2C(NO_2)_3 \quad (36)$$

وبطريقة مشابهة حصل على المركب (V) من W ، Wَ ، Wً ثلاثي يودو ميستلين :

$$1,3,5\text{-}[CH_2C(NO_2)_3]_3\text{-}2\text{-}NO_2C_6H$$

(V)

والمركبات من هذا النموذج تكون مواد متفجرة بقوة .

الفصل العشرون

مركبات نترو نتروزو والنتروزو

أولاً . ثنائي نترو ثنائي نتروزو البنزين :

NO_2

O_2N — — NO_2

NO

إن الطريقة المعدة من أجل تحضير ثنائي نتروزو البنزين قد درست مسبقاً, يتشكل هذا المنتج في أثناء التفكك الحراري لآزيد البكريك في درجات حرارة تتراوح من 90 – 100ْم . بالإضافة إلى أن النتروجين يتولد في أثناء التفاعل (Rathsbury) .

NO_2 NO_2

O_2N — — NO_2 ⟶ O_2N — — NO_2 + N_2

N_3 NO

والدراسات الحديثة حول بنية مشتقات O– ثنائي نتروزو للبنزين تشير إلى أنه قد يكون لها حلقة بنزوفورازان (1) والتي عرفها وذكرها لأول مرة Forster و Fierz :

N

O

N

(I)

ويقترح Green و Row وجود بنية بنزوفوركسان (II) لـ *O* – ثنائي نتروزو البنزين ومشتقاته . وقد طور وجهة النظر هذه Hamick ، Edwards و Steiner وكذلك Gaughran و Kaufman ، إلا أن Boyer أكد أن بنية *O* – ثنائي نتروزو (III) هي الأكثر احتمالاً .

وفي ضوء ما ذكر أعلاه يجب تمثيل بنية ثنائي نترو ثنائي نيتروزو البنزين بالصيغة (II) و (IIIa) .

(أ II) (أ III)

وفي النهاية تم قبول بنية بنزوفوركسان (II) من أجل *O* – ثنائي نتروزو البنزين بالاعتماد بشكل أساسي على طيف NMR (Engler v) . إن ثنائي نترو ثنائي نتروزو البنزين مادة قوية ، ويعطي تمدداً لكتلة الرصاص يقدر بـ360سم^3 .

ثانياً . سداسي نيتروزو بنزين :

بتسخين ثلاثي نترو ثلاثي أزيد البنزين (انظر المجلد III) في الدرجة 100ْم أو أعلى من ذلك حصل Turek على مركب عزي إليه بنية سداسي نيتروزو البنزين (I) بدرجة انصهار 159ْم . إن سداسي نيترزو البنزين مادة مستقرة وغير مسترطبة وهي حساسة للارتطام أكثر من tetyl والتمدد في كتلة الرصاص الذي تعطيه يكون أكبر من ذلك الذي يعطيه tetyl .

وفي ضوء الاعتبارات المذكورة أعلاه يمكن أن تُعزى بنية بنزو ثلاثي فوركسان (II) لسداسي نتروزو البنزين الخاص بـ Turek .

لقد درست نتروزو فينولات في فصل يتحدث عن نترو فينول .